

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

## **Benzeno no Ar Interior e no Ar Exterior**

José António da Silva Sousa

Licenciado em Engenharia Química  
pelo Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dissertação submetida para satisfação parcial dos  
Requisitos do grau de mestre em  
Engenharia do Ambiente  
(Ramo: Tratamento de Águas e Águas Residuais)

Dissertação realizada sob a supervisão da  
Professora Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz  
do Departamento de Engenharia Química  
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Dezembro de 2008

*Aos meus pais*

## AGRADECIMENTOS

Neste ponto em que parte do caminho está percorrido, chega o momento de agradecer a todos aqueles que contribuíram para que este projecto chegue a bom porto.

Gostaria de agradecer,

À Doutora Conceição Alvim, pela honra de trabalhar sob a sua orientação, pelos seus comentários, mas principalmente pela muita paciência que teve comigo e por apostar que este projecto iria chegar ao fim.

À Doutora Valentina Domingues, pela disponibilidade demonstrada, pelo apoio com o GS-MS e pelos comentários construtivos apresentados ao longo da realização deste projecto.

À Eng<sup>a</sup> Mónica Rosas, pela sua dedicação, pela troca de experiências e pelo seu contacto preferencial junto das estações de abastecimento de combustível onde foram realizadas amostragens.

À Eng<sup>a</sup> Susana Ribeiro, pela sua ajuda em certos momentos deste projecto e pelo seu contacto preferencial juntos dos cafés onde foram realizadas amostragens.

À Eng<sup>a</sup> Aurora Silva e ao Eng<sup>o</sup> Tomás Albergaria, pela disponibilidade e apoio dado durante os trabalhos realizados em laboratório.

À Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte, em particular ao Eng<sup>o</sup> Vitor Monteiro, Eng<sup>a</sup> Sofia Sousa, e ao Sr<sup>o</sup> André, pela disponibilidade prestada, pela permissão de acessos à estação de Custóias e de Matosinhos e pelo fornecimento de dados que ajudaram na elaboração deste projecto.

Ao GRAQ – Grupo de Reacção e Análises Químicas no Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela disponibilização das instalações, por forma a poder realizar os trabalhos laboratoriais.

À família, especialmente à Teresa, pois apesar de saberem que não iriam ter tanto a minha companhia, não paravam de dar força para terminar este projecto, bem como aos amigos por me lembrarem que tinha de o terminar.

E finalmente, mas com todo a dedicação que é possível, gostaria de agradecer à Doutora Cristina Matos, pela sua simpatia, pela sua disponibilidade sempre pronta a ajudar, pela sua imensa força de vontade, pelos seus comentários, pelo seu constante incentivo e confiança nos momentos de maior desânimo e também por acreditar em mim, pois sem tudo isso este projecto nunca teria chegado ao fim.

A todos os mencionados, e aqueles que de qualquer forma ajudaram mas que não mencionei, um grande

*Muito obrigado.*

## RESUMO

O benzeno é um composto genotóxico e carcinogénico para o ser humano, não existindo um limiar identificável abaixo do qual não existe qualquer risco para a saúde humana. As principais fontes de benzeno para a atmosfera são as emissões dos veículos automóveis e a utilização em grande escala de combustíveis fósseis, com a consequente libertação do poluente nos processos de combustão ou apenas por volatilização. Trata-se de um composto presente também no fumo do tabaco, sendo esta a principal fonte de exposição para os fumadores e não fumadores em ambientes fechados.

Neste trabalho recolheram-se diferentes amostras de ar ambiente exterior e interior com o objectivo de quantificar o teor de benzeno, correlacionar as concentrações com as fontes de emissão e ainda estudar a influência do fumo de tabaco. As amostras de ar foram recolhidas: i) junto ao escape de veículos automóveis (alimentados a diferentes combustíveis); ii) na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis (com e sem trasfega de combustíveis); iii) em locais urbanos, na área da Autarquia de Matosinhos, sob efeito de tráfego; iv) numa aldeia afastada de centros urbanos; v) em ar interior em cafés onde era permitido fumar e onde não era permitido fumar.

A recolha de amostras foi realizada utilizando tubos de carvão activado através dos quais se fazia passar um caudal de ar durante um determinado tempo, ficando o benzeno adsorvido. Após a recolha o tubo era retirado do sistema de amostragem e fechadas as extremidades com tampas, de forma a evitar perdas. A extracção era depois realizada com ajuda de dissulfureto de carbono, e as soluções resultantes analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

O benzeno foi identificado e quantificado nas exaustões dos veículos automóveis, em concentrações que provaram depender do tipo de combustível utilizado. O valor médio da concentração de benzeno nas emissões dos veículos a gasolina aditivada, gasolina sem chumbo 98 e gasóleo, foram  $19393 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2235 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e de  $428 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente.

No ar exterior dos postos de abastecimento de combustíveis, as concentrações médias de benzeno foram  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto de Amial e  $1866 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto de Gondomar. No dia em que se procedeu à trasfega de combustível para os depósitos do posto de Gondomar, a concentração de benzeno no ar ambiente foi  $8371 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No ar ambiente exterior o valor médio da concentração de benzeno nos diversos locais situados na área urbana da Autarquia de Matosinhos foi  $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto na aldeia de Taliscas o valor médio de concentração de benzeno foi  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No caso das amostras recolhidas no café com influência de fumo de tabaco o valor de concentração média obtida foi  $6,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e no ar ambiente interior sem influência de fumo de tabaco, o valor médio obtido foi  $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

O diploma de gestão da qualidade do ar ambiente estabelece os valores limite da concentração de benzeno apontando o valor, a cumprir em Janeiro de 2010, de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Usando este valor apenas como referência, uma vez que a legislação não é aplicável a ambientes interiores, e o valor limite corresponde ao valor médio anual e não a valores representativos de algumas horas de amostragem, podemos afirmar que: i) em áreas urbanas como Autarquia de Matosinhos, o valor padrão foi ultrapassado em situações pontuais, mas o valor médio ( $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) é muito inferior, o que é indicativo (apesar do número limitado de amostras) de que o valor imposto na legislação será cumprido; ii) em áreas rurais, afastadas de tráfego e de poluição industrial, como é o exemplo de



Taliscas, o valor médio ( $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) nunca ultrapassou o padrão, encontrando-se confortavelmente afastados desse valor; iii) no ar interior, influenciado pelo fumo de tabaco, as concentrações foram iguais ou superiores ao valor padrão; iv) no caso do café com proibição de fumar, o valor padrão foi ultrapassado em ocasiões pontuais, mas a média foi ligeiramente inferior ( $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Este estudo confirmou que o tráfego automóvel é uma fonte significativa de emissão de benzeno para o ar ambiente, sendo que o contributo está intrinsecamente ligado ao tipo de combustível dos veículos em circulação. É possível ainda concluir que o tabaco é também um factor muito contributivo. Assim, considerando os efeitos nefastos do benzeno na saúde pública, conclui-se ser absolutamente necessário uma correcta gestão do tráfego e o cumprimento da proibição de fumar em locais interiores. A consciencialização humana para estas questões é fundamental, sobretudo a nível da melhoria da qualidade do ar e consequentemente de protecção de saúde pública.

## ABSTRACT

The benzene is a human genotoxic carcinogen and there is no identifiable threshold below which there is no risk to human's health. The main sources of benzene in the atmosphere are the emission from petrol-fuelled cars and the extends use of fossil fuels, with the resulting emission of benzene in combustion processes or by volatilization. It's a compound present in the tobacco smoke, which is the main exposition source for smokers and no smokers indoor.

In this work we collected different samples in exterior and interior ambient air with the purposes of quantify the benzene concentration, and to correlate with the sources and to study the influence of smoke. The samples were collected: i) near to car exhausts (using different fuels); ii) at filling stations; iii) at different urban locations in Autarquia de Matosinhos, with traffic influence; iv) at a village far from populated areas; v) interior ambient air in coffees where were permitted to smoke and were forbidden to smoke.

Ambient samples were collected using activated charcoal tubes. Air was drawn through the charcoal, using a pump. After sampling time, charcoal tube was removed from the sampling train and two open sides were tightly closed using special caps to avoid any loss. Desorption was made using carbon disulfide, and the solutions were analysed by gas chromatography fitted with a flame ionization detector.

The benzene was identified and quantified in vehicle exhausts in concentrations that proved depending on the type of fuel used. To the vehicle using additivated gasoline, unleaded gasoline and diesel, the benzene average concentrations was  $19393 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2235 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $428 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively.

At the Amial filling station the average benzene concentrations in ambient air was  $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $1866 \mu\text{g}/\text{m}^3$  at the Gondomar filling station. In Gondomar, during refuelling of underground fillings stations' deposits the concentration of benzene in that sample was  $8371 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The average concentration at exterior ambient air in Autarquia de Matosinhos was  $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , while in Taliscas village we found  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . The average concentrations in the samples of interior air at the coffee where tobacco smoke was present was  $6,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and at the coffee without tobacco smoke was  $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Comparing these results whit the  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  annual limit value for the protection of human health, to be met at 1 January 2010, although this limit it's not to interiors, this limit it's refer to annual average and our samples are representative of some hours sampling periods, we conclude that: i) in urban areas like Autarquia de Matosinhos, the limit value was exceeded in some occasions, but the average concentration ( $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) is lower, indicating (although the small number of samples) that the limit value will be achieve; ii) in rural areas, far from traffic or industrial pollution, like Taliscas, the results never exceeded the limit value, instead they were very low, and the average was  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , indicating that the limit value will be achieve; iii) All the determinations inside coffees with influence of tobacco smoke, benzene concentrations were equal or superior to the limit value; iv) in the coffee without tobacco smoke, the limit value was exceeded in some occasions, but the average value was lower ( $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

This study proved that traffic it's an important source of benzene to ambient air, and emissions depend on the type of fuel used. Tobacco smoke it's another important source, with great

contribution. Although the results are good, we can't forget the need to adopt control and prevention measures, considering the evil effects of benzene in human health. These measures must be directed to traffic and the enforcement of the new law forbidden to smoke in interiors. The human awareness to this issue it's fundamental in terms of air quality and human health conditions.

**ÍNDICE GERAL**

	<b>Pág.</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	2
<b>RESUMO</b> .....	3
<b>ABSTRACT</b> .....	5
<b>ÍNDICE GERAL</b> .....	7
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	9
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	12
<b>GLOSSÁRIO</b> .....	15
 <b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	 17
1.1 – O BENZENO – UM POUCO DE HISTÓRIA .....	17
1.2 – PRODUÇÃO E PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES DO BENZENO .....	19
1.3 – PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS .....	20
1.3.1 – Produção de benzeno .....	20
1.3.2 – Utilização de benzeno como matéria-prima .....	20
1.3.3 – Processos de combustão .....	22
1.3.4 – Indústria e distribuição dos combustíveis fósseis .....	25
1.3.5 – Fontes móveis .....	28
1.3.6 – O fumo do tabaco .....	29
1.3.7 – Outras fontes .....	29
1.4 – TOXICIDADE DO BENZENO .....	32
1.5 – PRINCIPAIS EXPOSIÇÕES AO BENZENO .....	36
1.5.1 – Exaustão dos veículos automóveis .....	36
1.5.2 – O fumo do tabaco .....	37
1.6 – LEGISLAÇÃO .....	39
1.6.1 – Ar ambiente .....	39
1.6.2 – Combustíveis .....	41
1.6.3 – Tabaco .....	42
<b>2 – ESTUDO BIBLIOMÉTRICO DO BENZENO</b> .....	48
<b>3 – MÉTODOS DE ANÁLISE</b> .....	88
3.1 – MÉTODO NIOSH 1501 .....	89
3.2 – MÉTODO USEPA 0030 – VOST .....	90
3.2.1 – Método Usepa 5040/5041 .....	90
3.3 – MÉTODO USEPA 18 .....	91
3.4 – METODO TO-01 .....	92
3.5 – MÉTODO TO-02 .....	92
3.6 – MÉTODO TO-14 .....	93
3.7 – FEDERAL TEST PROCEDURE .....	93

<b>4 – PARTE EXPERIMENTAL</b>	95
4.1 – PROCEDIMENTOS E LOCAIS DE AMOSTRAGEM	95
4.1.1 – Ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis	95
4.1.2 – Ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis	97
4.1.3 – Ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos	99
4.1.4 – Ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos	102
4.1.5 – Ar ambiente interior em cafés	104
4.2 – REAGENTES E MATERIAIS	106
4.3 – INSTALAÇÃO E EQUIPAMENTO	107
4.3.1 – Bomba	107
4.3.2 – Rotâmetro	108
4.3.3 – Cromatógrafo	108
4.3.4 – Preparação dos padrões	110
4.3.5 – Avaliação da extracção de benzeno do ar pelos tubos de carvão activado	110
4.3.6 – Método de análise	111
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	113
5.1 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	113
5.2 - RESULTADOS DO RENDIMENTO DA RECUPERAÇÃO	116
5.3 – CONFIRMAÇÃO DO BENZENO POR MS	116
5.4 – QUANTIFICAÇÃO DE BENZENO NAS AMOSTRAS DE AR	120
5.4.1 – Ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis	120
5.4.2 – Ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis	121
5.4.3 – Ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos e ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos	123
5.4.4 – Ar ambiente interior em cafés	130
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	134
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	137
<b>8 – ANEXOS</b>	142
ANEXO A – Ficha de dados de segurança do Benzeno e do Dissulfureto de Carbono	143
A.1 - Ficha de Dados de Segurança do Benzeno	143
A.2 - Ficha de Dados de Segurança do Dissulfureto de Carbono	148
ANEXO B – Preparação das Curvas de Calibração	153
B.1 – Preparação das soluções padrão	153
B.2 - Leituras no cromatógrafo das soluções padrão	154
B.3 - Leituras no cromatógrafo das amostras	155
ANEXO C – Anexos do Decreto-Lei 104/2000 de 3 de Junho	157
ANEXO D – Medições de benzeno efectuadas pela CCDR-N	159

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. nº</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
1 -	Estrutura do benzeno [a) e b) são diferentes representações da mesma estrutura]. .....	18
2 -	Processos de produção e principais utilizações do benzeno como matéria-prima. ....	19
3 -	Esquema do normativo legal actual sobre a qualidade do ar. ....	40
4 -	Média anual das concentrações de benzeno no ar ambiente ao longo do tempo [9]. ....	49
5 -	Média diária de benzeno na rua Lagrange agrupada por estação [9]. ....	49
6 -	Teor médio de benzeno (% p/p) em: (A) crude de 92, 95 e 98 octanas da refinaria Statoil, Kalundborg (DK), e (B) gasolina de 92, 95 e 98 octanas à venda em 5 diferentes estações de serviço (Roskilde, DK) [52]. ....	58
7 -	Concentrações médias anuais em Jagtvej (a) e em Odense (b). As concentrações de fundo já foram subtraídas às concentrações encontradas, adaptado de [52]. ....	59
8 -	Variação da concentração de benzeno durante os dias da semana e o fim-de-semana, de Janeiro a Dezembro de 2000 em (a) rua Din Daeng, (b) rua Intrapituk, (c) rua Lad Phrao, (d) rua Chaeng Wattana [10]. ....	65
9 -	Representação esquemática do Projecto PEOPLE (Lisboa) [7]. ....	69
10 -	Mapa da distribuição das concentrações de benzeno, medidas em Lisboa no dia 22 de Outubro de 2002 (Projecto PEOPLE) [7]. ....	70
11 -	Níveis de poluição nos ambientes interiores no dia 22 de Outubro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7]. ....	71
12 -	Níveis de exposição individual no dia 22 de Outubro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7]. ....	72
13 -	Influência relativa das variáveis consideradas no modelo de exposição individual [7]. ....	73
14 -	a) Comparação dos valores de exposição das crianças e pais ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para os percentis de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90 e 95. b) Comparação dos valores das restantes crianças e adultos para os mesmos percentis que em a) [5]. ....	77
15 -	Análise do percentil dos valores de exposição individual. Todas as quatro cidades, adultos e crianças. As linhas verticais representam da esquerda para a direita os percentis 10, 25, 50, 75 e 90 [5]. ....	78
16 -	Recolha de ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis. ....	96

17 - Localização dos pontos de amostragem. Estação de abastecimento do Amial (A) e de Gondomar (G). .....	97
18 - Pormenor da localização da estação do Amial. ....	98
19 - Pormenor da localização da estação de Gondomar. ....	98
20 - Posição do equipamento de amostragem nas bombas de abastecimento de combustível. ...	98
21 - Locais de amostragem: Custóias (C), Matosinhos (M), Perafita (P) e localização do Aeroporto do Porto, instalações da refinaria da Petrogal e porto de Leixões. ....	100
22 - A - Pormenor da localização da estação de monitorização da qualidade do ar de Custóias e B - fotografia da estação. ....	100
23 - A - Pormenor da localização da estação de monitorização da qualidade do ar de Matosinhos e B - fotografia da estação. ....	101
24 - Pormenor da localização do prédio situado na Estrada Nacional 107. ....	102
25 - Local de amostragem: Taliscas. ....	103
26 - Pormenor de Taliscas e identificação da habitação onde foram realizadas as amostragens. ....	103
27 - Recolha das amostras no Café 1. ....	104
28 - Tubo de carvão para amostragem (com as extremidades seladas) e respectivas tampas. É indicado o sentido de circulação do ar. ....	106
29 - Esquema geral da instalação. ....	107
30 - Bomba. ....	108
31 - Cromatógrafo de fase gasosa Chrompack 9000 com detector FID. ....	109
32 - Fotografia da instalação para a determinação da percentagem de recuperação. ....	111
33a -Bomba .....	111
33b -Ampola .....	111
33c -Filtro de carvão .....	111
34 - Exemplo de cromatograma obtido para uma solução de benzeno 130 mg/L em CS <sub>2</sub> . ....	113
35 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 1,3 a 26,0 mg/L. ....	114
36 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 52 a 326 mg/L. ....	114

37 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,58 a 17,4 mg/L. ....	115
38 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,39 a 19,6 mg/L. ....	115
39 - Factor de recuperação da dessorção. ....	116
40 - Espectro de massa do benzeno. ....	116
41 - Espectro de massa do dissulfureto de carbono. ....	117
42 - Cromatograma do padrão de concentração de 19,6 mg/L com detecção dos iões de relação m/z igual a 78 e 51. ....	117
43 - Espectro de massa da segunda fragmentação do benzeno (fragmentação dos iões de m/z igual a 78). ....	118
44 - Cromatogramas do padrão de concentração de 19,6 mg/L A) cromatograma geral B) cromatograma com detecção apenas dos iões de relação m/z igual 51 ....	119
45 - Concentração média de benzeno no ar ambiente junto do escape de veículos automóveis alimentados a diferentes combustíveis. ....	120
46 - Concentração média de benzeno no ar ambiente exterior em estações de abastecimento de combustíveis. ....	121
47 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar ambiente exterior na AM e em T. ....	124
48 - Distribuição da direcção de origem dos ventos, nos diferentes dias e nas horas de amostragem na AM. ....	125
49 - Rosa dos Ventos colocada sobre o local de amostragem na estação de Custóias. ....	126
50 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar ambiente interior em CCFT, e em CSFT. ....	131
51 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar exterior e no ar interior nos ambientes estudados. A linha a vermelho representa o limite a cumprir a partir de 1 de Janeiro de 2010. ....	135



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela nº</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
1 -	Propriedades físico-químicas do benzeno [1,2]. .....	17
2 -	Factores de emissão de benzeno, para alguns tipos de caldeiras associados à produção de energia eléctrica [1]. .....	23
3 -	Factores de emissão de benzeno para turbinas a gás [1]. .....	24
4 -	Factores de emissão de benzeno para a queima de alguns materiais [1]. .....	25
5 -	Percentagem de benzeno em diferentes produtos da indústria do petróleo [1]. .....	26
6 -	Factores de emissão de benzeno para as operações de armazenamento e trasfega de combustíveis [1]. .....	27
7 -	Factores de emissão de benzeno para diferentes veículos expressas em $g_{\text{benzeno}}/\text{milha}$ percorrida [1]. .....	29
8 -	Factores de emissão de benzeno para diferentes tratamentos numa ETAR [1]. .....	30
9 -	Concentração de benzeno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) medido em cada microambiente e relação com o fumo de tabaco, adaptado de [50]. .....	52
10 -	Número de horas que as janelas permanecem abertas durante o período de 48 h de amostragem nas casas dos participantes não fumadores [50]. .....	53
11 -	Média geométrica das concentrações de benzeno em Copenhaga em cada ano e semana, adaptado de [21]. .....	56
12 -	Valores médios horários das concentrações de benzeno, adaptado de [52]. .....	59
13 -	Número de amostras, réplicas e duplicados [53]. .....	60
14 -	Concentrações médias de benzeno na Zona Metropolitana da Cidade do México, adaptado de [53]. .....	61
15 -	Número de locais amostrados, valor médio, desvio padrão e intervalos das concentrações de benzeno no interior das habitações e no exterior, nos dois períodos, adaptado de [55]. .....	66
16 -	Número de locais amostrados, valor médio, desvio padrão e intervalos das concentrações de benzeno nas estações de qualidade do ar exterior, nos dois períodos, adaptado de [55]. .....	67

17 - Síntese dos resultados obtidos para medições de concentração de benzeno em ambientes interiores [7]. .....	71
18 - Síntese dos resultados obtidos para medições do nível de exposição individual [7]. .....	72
19 - Principais resultados do tratamento estatístico das medições de benzeno no ar ambiente [5]. .....	75
20 - Principais dados estatísticos dos resultados da concentração de benzeno por exposição, partição n° de crianças/n° de adultos e rácios entre exposição individual e concentração atmosférica, por cidade [5]. .....	76
21 - Datas, concentração de benzeno, temperatura e humidade relativa obtidos nas medições efectuadas (horas de amostragem das 7:00 – 9:00) nas duas estações, adaptado de [59]. .	81
22 - Concentrações de benzeno durante o dia, nos três locais de amostragem (valores das 12 horas), adaptado de [60]. .....	83
23 - Concentração de benzeno medidas no ar no interior do túnel, e no ar ambiente em Viale di Liegi (V. Di Liegi), Vila Ada (V. Ada) e em Montelibretti (MTL), adaptado de [61].	84
24 - Concentrações de benzeno encontradas após longa exposição (24 horas) do SPDMs no interior de vários veículos, adaptado de [8]. .....	85
25 - Concentrações de benzeno junto a várias estações de serviços durante o abastecimento de veículos, adaptado de [8]. .....	86
26 - Dados de amostragem do ar ambiente junto aos escapes de veículos automóveis. Recolha efectuada a um caudal de 0,2 L/min, durante 40 min. ....	96
27 - Dados de amostragem do ar ambiente nas estações de abastecimento de combustíveis. Recolha efectuada a um caudal de 0,2 L/min e durante 60 min. ....	99
28 - Dados de amostragem do ar ambiente em diversos locais na Autarquia de Matosinhos.	102
29 - Condições de recolha das amostras de ar ambiente em Taliscas, a um caudal de 1,25 L/min. ....	104
30 - Condições de recolha das amostras de ar interior em cafés onde era permitido fumar (CCFT - cafés com fumo de tabaco). ....	105
31 - Condições de recolha das amostras de ar interior no Café 1 onde não era permitido fumar (CSFT – café sem fumo de tabaco). ....	105
32 - Resumo das características das curvas de calibração utilizadas. ....	115
33 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação da etapa de dessorção. ....	116

34 - Concentrações de benzeno no ar ambiente junto do escape de veículos automóveis alimentados a diferentes combustíveis. ....	120
35 - Concentrações de benzeno no ar ambiente exterior em estações de abastecimento de combustíveis. ....	121
36 - Concentrações de benzeno no ar exterior em diversos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto. ....	123
37 - Concentrações de benzeno no ar ambiente exterior na AM e em T. ....	124
38 - Concentrações de benzeno no ar ambiente em Custóias obtidos pelo método NIOSH 1501 “adaptado” e pela estação da CCDR-N. ....	126
39 - Concentrações de benzeno no ar exterior em diversas cidades e respectivos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto. ....	129
40 - Concentrações de benzeno no ar exterior em diversos locais “não poluídos” e respectivos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto. ....	130
41 - Concentrações de benzeno no ar ambiente interior em CCFT e CSFT. ....	131
42 - Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais sob efeito do fumo de tabaco. Resumo dos estudos citados no texto. ....	132
43 - Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais onde não estava presente o fumo de tabaco. Resumo dos estudos citados no texto. ....	132
44 - Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais. Resumo dos estudos citados no texto. ....	133

**GLOSSÁRIO**

Al	Alumínio
AM	Autarquia de Matosinhos
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry's</i>
Br	Bromo
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
Ca	Cálcio
Ca <sup>2+</sup>	Ião cálcio
CalEPA	Agência de Protecção Ambiental da Califórnia
CAS	<i>Chemical Abstract Services</i>
CCDR-N	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte
CCFT	Cafés com fumo de tabaco
CEE	Comunidade Económica Europeia
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
COV's	Compostos orgânicos voláteis
Cr	Crómio
CS <sub>2</sub>	Dissulfureto de carbono
CSFT	Cafés sem fumo de tabaco
DL	Decreto-Lei
DOAS	Espectrometria de absorção óptica diferencial
DOT/UN/NA	<i>Department of Transportation/United Nations/North American</i>
EINCS	<i>European Inventory of Existing Chemical Substances</i>
ETAR's	Estação de tratamento de Águas Residuais
Fe	Ferro
FID	Detector de Ionização de Chama
FTP	<i>Federal Test Procedure</i>
Ga	Gálio
GAC	Carvão activado granulado
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de massa
GNC	Gás Natural Comprimido
GPL	Gases de Petróleo Liquefeitos
HAP's	<i>Hazardous Air Pollutants</i>
Hg	Mercúrio
IARC	Agência Internacional para a Pesquisa de Cancro
ID	Diâmetro interno
K	Potássio

K <sup>+</sup>	Ião potássio
L.D.	Limite de detecção
MAHs	Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos
Mg <sup>2+</sup>	Ião mágnesio
Mn	Manganês
MS	Espectrometria de massa
Na <sup>+</sup>	Ião sódio
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ião amónio
Ni	Níquel
NIOSH	<i>National Institute Occupational Safety and Helth</i>
NIOSH RTECS	<i>National Institute Occupational Safety and Helth / Registry of Toxic Effects of Chemical Substances</i>
NO	Óxido de Azoto
NO <sub>2</sub>	Dióxido de Azoto
NO <sub>x</sub>	Óxidos de azoto
O <sub>3</sub>	Ozono
OH	Hidróxidos
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PEEP	<i>Pooled Emission Estimation Program</i>
PM <sub>2,5</sub>	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico <2,5 µm
PM <sub>10</sub>	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico <10 µm
ppb	Partes por bilião
ppbv	Partes por bilião em volume
ppm	Partes por milhão
RMB	Região Metropolitana de Bangkok
S	Enxofre
Si	Sílicio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SPMDs	Dispositivos com membranas semipermeáveis
Ti	Titânio
UE	União Europeia
USEPA ou EPA	Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos
UV/VIS	Ultravioleta/visível
V	Vanádio
VOST	<i>Volatile Organic Sampling Train</i>
WHO	Organização Mundial de Saúde
ZMCM	Zona Metropolitana da Cidade do México
Zn	Zinco
Zr	Zircónio

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – O BENZENO – UM POUCO DE HISTÓRIA

O benzeno é um hidrocarboneto de fórmula molecular  $C_6H_6$  e que constitui a unidade fundamental dos hidrocarbonetos aromáticos, que contêm um ou mais anéis de benzeno. Descoberto em 1825, as propriedades físicas e químicas deste hidrocarboneto são talvez mais conhecidas do que as de qualquer outro composto químico (Tab. 1).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do benzeno [1,2].

Nome	Benzeno
Massa molar	78,12 g/mol
Ponto de fusão	5,5 °C
Ponto de ebulição (760 mm Hg)	80,1 °C
Massa volúmica (20 °C)	0,8794 g/cm <sup>3</sup>
Log. Coef. Partição octanos/água (logK <sub>ow</sub> )	2,13
Cor	Clara
Odor	Característico
Viscosidade (absoluta) a 20 °C	0,6468 cP
Calor de vaporização a 80,1 °C	33,871 kJ/kg.mol
Calor de combustão a pressão constante a 25°C	41,836 kJ/g
Solubilidade em água a 25 °C	0,180 g/100 mL
Pressão de vapor a 25 °C	95,2 mm Hg (12,7 kP)
Temperatura de auto-ignição	562 °C
<i>Flash point</i>	-11 °C
Constante dielétrica (20°C)	0,23

Apesar disso foi necessário esperar até cerca de 1931, por uma interpretação satisfatória da respectiva estrutura, e mais dez a quinze anos para que ela fosse geralmente aceite pelos químicos orgânicos (Fig. 1) [3].

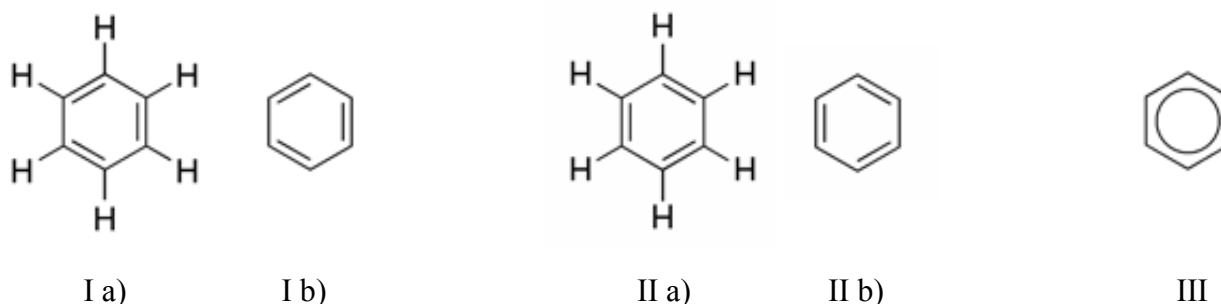


Figura 1 - Estrutura do benzeno [a) e b) são diferentes representações da mesma estrutura].

Augusto Kekulé (da Universidade de Bona) indicava em 1858, que os átomos de carbono podiam ligar-se uns aos outros e formar cadeias, mas em 1865 apresentava uma resposta à questão do benzeno: estas cadeias carbonadas podiam por vezes fechar-se e formar anéis.

«Eu estava sentado à mesa a escrever o meu compêndio, mas o trabalho não rendia, os meus pensamentos estavam noutra sítio. Virei a cadeira para a lareira e comecei a dormir. Outra vez começaram os átomos às cambalhotas em frente dos meus olhos. Desta vez os grupos mais pequenos mantinham-se modestamente à distância. A minha visão mental, aguçada por repetidas visões desta espécie, podia distinguir agora estruturas maiores com variadas conformações; longas filas, por vezes alinhadas e muitos juntas; todas torcendo-se e voltando-se em movimentos serpenteantes. Mas olha! O que é aquilo? Uma das serpentes tinha filado a própria cauda e a forma que fazia rodopiava trocistamente diante dos meus olhos. Como se tivesse produzido um relâmpago, acordei; passei o resto da noite a verificar a consequência da hipótese. Aprendamos a sonhar, senhores, pois então talvez nos apercebamos da verdade.» - Auguste Kekulé, 1865» [3].

A molécula do benzeno, é representada por um hexágono contendo 6 átomos de carbono ligados cada um a um átomo de hidrogénio por uma ligação simples – estruturas I e II. Por sua vez os átomos de carbono encontram-se ligados entre si por ligações que alternam entre simples e dupla. No entanto, o comportamento químico do benzeno indica que a molécula de benzeno é representada mais realisticamente por uma estrutura estabilizada por ressonância – estrutura III. Devido às propriedades de ressonância, o benzeno é altamente estável para um hidrocarboneto insaturado. No entanto, ele reage com outros compostos, principalmente por substituição e em menor grau por adição. Algumas reacções podem romper a molécula, outras podem dar origem a que certos grupos se liguem à molécula. Ensaio laboratoriais indicam que o benzeno é muito pouco reactivo fotoquimicamente na atmosfera, quando comparado com a reactividade de outros hidrocarbonetos. A reactividade pode ser determinada pela comparação da influência que diferentes hidrocarbonetos têm, na taxa de oxidação do óxido de azoto (NO) a dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), ou na relativa taxa de degradação de vários hidrocarbonetos quando reagem com o radical hidroxilo, oxigénio atómico ou ozono. Por exemplo, baseado no teste de oxidação do NO, a taxa de reactividade fotoquímica do benzeno foi determinada como sendo um décimo da do propileno e um terço da do n-hexano [1]. O benzeno apresenta uma grande estabilidade a longo prazo na atmosfera. A oxidação do benzeno, ocorrerá apenas debaixo de condições extremas, envolvendo um catalisador, a temperaturas ou pressões elevadas. A fotólise é possível unicamente na presença de agentes sensibilizadores e é dependente da absorção de radiação de comprimento de onda adequado. O benzeno não absorve comprimentos de onda superiores a 275 nm. Em ensaios laboratoriais, o benzeno apresenta tendências a formar fenóis e produtos de clivagem de anéis quando reage com hidróxidos (OH<sup>-</sup>), e para formar quinona e produtos de divisão do anel quando reage com hidrogénio aromático. Outros

produtos que são previsíveis formarem-se em reacções indirectas com o benzeno na atmosfera, incluem aldeídos, peróxidos e epóxidos. A fotodegradação do  $\text{NO}_2$  produz oxigénio atómico, o qual pode reagir com benzeno atmosférico para formar fenóis [1].

## 1.2 – PRODUÇÃO E PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES DO BENZENO

O benzeno é um dos principais compostos produzidos e utilizados pela indústria química. Os principais processos de produção e utilizações como matéria-prima são apresentados na Fig. 2 [1].

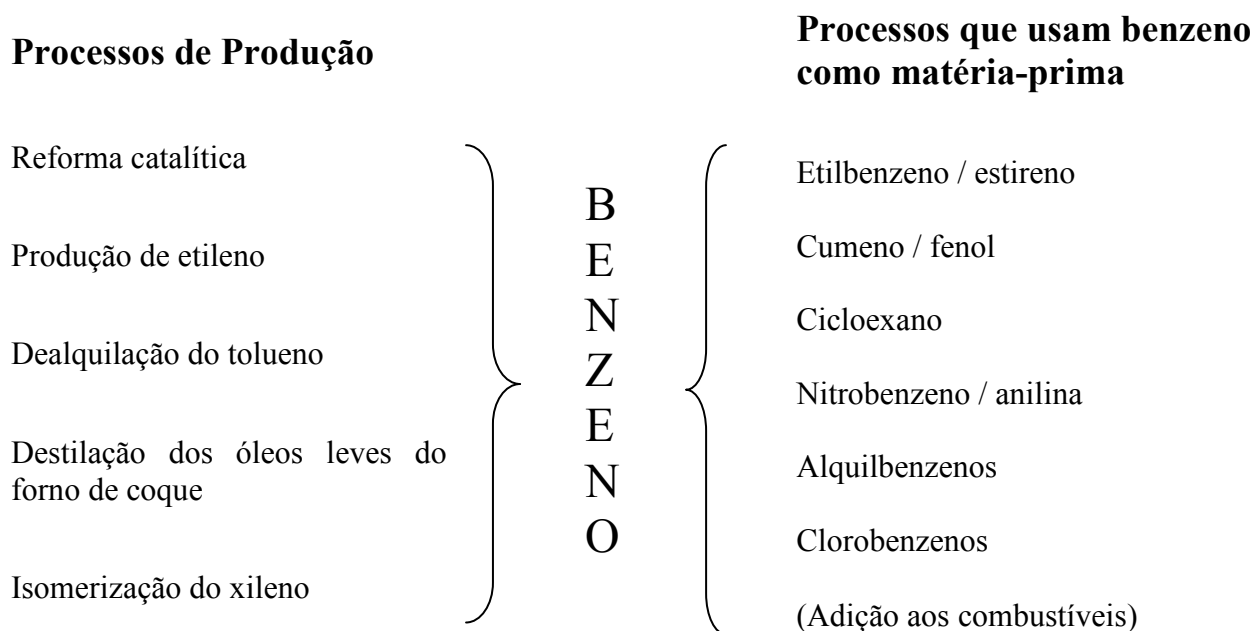


Figura 2 - Processos de produção e principais utilizações do benzeno como matéria-prima.

O benzeno é também usado, como solvente de gorduras, na produção de ceras, resinas, óleos, tintas plásticas, borrachas, lubrificantes, fibras sintéticas e nylon. É ainda utilizado para a produção de detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos e corantes para tinturaria, compostos medicinais [4], etc..

Segundo um documento da Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [1] o benzeno é emitido para a atmosfera durante os processos de produção e utilização, durante o seu uso como matéria-prima na produção de outros compostos, e durante o uso destes compostos. O benzeno também é emitido durante a extracção do petróleo, carvão e gás natural, refinação do petróleo, no comércio e distribuição de combustíveis, nas estações de tratamento de águas residuais, nos aterros, pelas indústrias de papel e pasta de papel e pelos veículos automóveis. Certos compostos aromáticos incluindo o benzeno, são adicionados aos combustíveis (gasolina e gasóleo) para melhorar o índice de octanas. A concentração de benzeno na gasolina refinada depende de muitas variáveis, tais como o tipo de gasolina, o processo de refinação utilizado e a própria origem do crude.



## 1.3 – PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS

### 1.3.1 – Produção de benzeno

Na produção, pelo processo de reforma catalítica, o benzeno pode ser emitido durante a reciclagem/substituição do catalisador, durante a reciclagem do hidrogénio para o reator, e a partir dos gases leves provenientes do separador existente neste processo. Por sua vez, durante o processo de separação do benzeno dos restantes produtos e reagentes, pode ser emitido durante a regeneração do solvente utilizado na separação, e a partir das águas e refinados associados ao processo. A literatura [1] apresenta estimativas da quantidade de benzeno que é emitido durante o processo de reforma catalítica/separação, sendo este valor de 1% do total produzido. Só o processo de separação poderá apresentar emissões da ordem de 0,1% do total.

As emissões de benzeno provenientes das instalações de produção de etileno, são do tipo intermitente e ocorrem durante o arranque e paragem das instalações, perturbações no funcionamento das instalações e emergências. Por exemplo, o benzeno pode ser emitido a partir de dispositivos de libertação de pressão (válvulas de segurança), durante a despressurização e purga de equipamento para manutenção, etc.. Fugas de benzeno no equipamento podem ocorrer em bombas, válvulas, pontos de recolha de amostras, e devido ao processo de controlo analítico contínuo. A armazenagem do etileno em minas de sal-gema, não é um perigo potencial de emissão de benzeno pois o etileno já não contém benzeno. Emissões secundárias estão associadas com a manutenção e os processos de eliminação das águas residuais.

No processo de dealquilação do tolueno, fontes potenciais de emissões incluem a separação do benzeno e metano, a destilação, a regeneração do catalisador e o processo de estabilização. No entanto, não são apresentadas estimativas das emissões.

Outros dos processos de obtenção de benzeno, é através da destilação dos óleos leves do forno de coque, em que o benzeno se apresenta como um subproduto. As emissões de benzeno podem ocorrer a partir de vários pontos do processo e acontecem apenas na recuperação do benzeno. Os próprios fornos são fontes potenciais de emissões de benzeno, devido às operações de carga, fugas nas portas de acesso, fugas nas portas existentes na parte superior dos fornos, nos sistemas de escoamento dos gases e ligações às chaminés, etc. Durante o abastecimento do forno, o coque húmido contacta com o fundo e as paredes quentes do forno, e como resultado, começa imediatamente a libertação dos compostos voláteis, incluindo o benzeno. Outra fonte potencial, são as fugas que ocorrem a partir das portas e o respectivo caixilho quando o forno está em funcionamento. No entanto, e para minimizar as emissões, as portas são seladas antes de começar o processo térmico. Fugas no restante equipamento, tais com válvulas, bombas, válvulas de segurança, pontos de recolha de amostras, ventoinhas de aspiração etc., também contribuem para as emissões de benzeno nestas instalações.

### 1.3.2 – Utilização de benzeno como matéria-prima

De entre as várias utilizações do benzeno como matéria-prima, a produção de etilbenzeno/estireno é aquela que nos Estados Unidos utiliza a maior percentagem do benzeno produzido, cerca de 55%. O etilbenzeno produzido, é quase todo utilizado para produzir por sua vez o estireno. Este pode ser produzido por dois processos: desidrogenação do etilbenzeno (89%) ou peroxidação do etilbenzeno seguido de hidratação (11%) [1]. Na produção do estireno pelo primeiro

método, os principais processos de emissão são os respiradouros existentes na área do reator de alquilação, as colunas a vácuo ou sob pressão e a separação do hidrogénio. Outras das fontes incluem as perdas durante a armazenagem e o transporte (nos casos em que o benzeno não é produzido localmente). Por sua vez no caso do estireno ser produzido por hidroperoxidação do benzeno, os principais processos de emissão são o reator de oxidação, a purga da reciclagem do propileno e os respiradouros da coluna de vácuo.

A produção de cumeno é outra das aplicações do benzeno através da reacção com o propileno utilizando o ácido fosfórico ou o cloreto de alumínio como catalisador. Na produção de cumeno utilizando o ácido fosfórico como catalisador, apenas os respiradouros na coluna do cumeno se podem referenciar como possível fonte de emissão de benzeno. Esta coluna trabalha a uma pressão superior à atmosférica pelo que pequenas fugas poderão arrastar benzeno. Quanto ao processo que utiliza o cloreto de alumínio como catalisador, as emissões de benzeno estão localizadas na coluna de secagem do benzeno, na torre de lavagem, no tanque de mistura com o catalisador, no sistema de lavagem e decantação, na coluna de recuperação do benzeno e no sistema de destilação do cumeno. O fenol pode ser obtido através da peroxidação do cumeno, e por oxidação do tolueno. Como o benzeno pode estar presente na alimentação, pode ser emitido durante a produção do fenol. O “ar usado” proveniente do respiradouro do reator de oxidação, constitui a maior fonte de emissão de benzeno na produção do fenol.

A produção de ciclohexano é outra das utilizações do benzeno. O ciclohexano pode ser produzido por hidrogenação do benzeno ou por separação das fracções do petróleo líquido. Na produção por hidrogenação não são de esperar emissões de benzeno durante condições normais de operação. Durante as paragens, os respiradouros dos equipamentos individuais, são abertos para despressurização final, mas excepto na alimentação, a concentração de benzeno no equipamento é baixa e portanto não são de esperar emissões de benzeno durante a paragem. Apenas as fugas que ocorrem em bombas, válvulas e compressores poderão conter benzeno. A armazenagem de benzeno também pode originar emissões. No caso de a produção ser efectuada pela separação das fracções do petróleo, não se verificam emissões durante o funcionamento normal. Durante as emergências e paragens, os respiradouros dos equipamentos são abertos como é requerido. As fugas nos equipamentos podem constituir possíveis fontes, as fugas a partir de permutadores de calor para a água de arrefecimento ou vapor podem constituir possíveis perdas. Outra possível fonte de emissões de benzeno é o manuseamento do catalisador. Têm sido feitos esforços no sentido de remover todos os compostos orgânicos do catalisador usado, aquando da substituição e antes de este ser enviado para a recuperação do metal.

O benzeno é a principal matéria-prima na produção do nitrobenzeno. Neste processo, o benzeno é directamente nitrado com uma mistura de ácido nítrico, ácido sulfúrico e água. Emissões de benzeno podem ocorrer em inúmeros pontos durante a produção do nitrobenzeno. Estas emissões podem ser divididas em 4 tipos diferentes: emissões do processo, emissões da armazenagem, emissões devido a fugas no equipamento e emissões secundárias. Emissões do processo ocorrem nos seguintes locais: respiradouros do reator e do separador, no *stripper* do ácido, no lavador e neutralizador e no *stripper* do nitrobenzeno. A principal emissão ocorre a partir dos respiradouros do reator e do separador, estas emissões são 3 vezes superiores às verificadas no *stripper* do ácido e do nitrobenzeno e cerca de 120 vezes superiores às verificadas no lavador e neutralizador. Em todos estes respiradouros o benzeno é o principal composto orgânico presente. As emissões devido ao armazenamento ocorrem a partir dos tanques de benzeno, resíduos de ácido e nitrobenzeno. As emissões devido a fugas em equipamentos podem ocorrer em válvulas, bombas e outros equipamentos. As fugas também podem ocorrer devido a corrosão pelo ácido sulfúrico e nítrico. Fugas secundárias são devidas ao manuseamento e eliminação das águas residuais, soda cáustica da

neutralização do nitrobenzeno e resíduos de ácido da lavagem ácida. Cerca de 97% do nitrobenzeno produzido nos Estados Unidos são convertidos em anilina. Devido à possível presença de benzeno como impureza no nitrobenzeno, aquele pode ser emitido durante a produção de anilina. As emissões de benzeno podem-se verificar na purga de substâncias não condensáveis durante a reciclagem do decantador para o reactor, e na purga dos gases inertes do equipamento de separação e purificação.

Cerca de 2% do benzeno produzido nos Estados Unidos são utilizados na produção de alquilbenzenos. Os alquilbenzenos podem ser produzidos segundo dois métodos: utilizando a monocloroparafina, ou utilizando o processo da olefina usando o fluoreto de hidrogénio como catalisador. No método da olefina, as principais fontes são a coluna do azeotrópico de benzeno e a torre de lavagem do fluoreto de hidrogénio. No processo utilizando a monocloroparafina as principais emissões de benzeno são o respiradouro da coluna de azeotrópico do benzeno, o respiradouro do adsorvedor do ácido clorídrico, os lavadores/decantadores existentes no estágio final de purificação/rectificação e a coluna de *stripping* do benzeno onde o benzeno é recuperado e reencaminhado para o tanque de alimentação de benzeno.

Várias outras substâncias utilizam benzeno como matéria-prima, como por exemplo a hidroquinona, benzofenona, ácido benzossulfónico, resorcinol, bifenil, etc. Como tal, devem existir emissões associadas ao seu uso, no entanto, não existem dados para apresentar.

Os clorobenzenos (mono, di e tri) também são produzidos a partir do benzeno. A principal fonte de emissão de benzeno ocorre na torre de lavagem do tratamento dos gases residuais. Outras fontes potenciais são a destilação atmosférica, os respiradouros da coluna de secagem do benzeno, a coluna de recuperação de benzeno, a destilação de monoclorobenzeno, fugas nos equipamentos, emissões da armazenagem do benzeno, e emissões secundárias provenientes das águas residuais.

O uso de benzeno como solvente também foi bastante comum, dada a sua solubilidade em várias substâncias como álcool, éter, acetona e foi largamente utilizado para dissolver outras substâncias. A nível industrial o benzeno foi utilizado como solvente em reacções, como agente azeotrópico, agente de destilação, solvente de extracção, e agente de recristalização. No entanto, o seu uso como solvente industrial decresceu nos últimos anos devido aos seus efeitos tóxicos e maléficos sobre a saúde humana e o aumento de legislação que restringe o seu uso. As principais indústrias que utilizavam benzeno como solvente incluíam a indústria farmacêutica, a síntese orgânica e a produção de álcool, plásticos, resinas e borrachas sintéticas. No entanto, estas indústrias substituíram ou limitaram o uso do benzeno. O mesmo aconteceu com as indústrias de pesticidas, tintas e tintas de impressão, em que o uso de benzeno sofreu um declínio em detrimento de outras substância de menor toxicidade.

### 1.3.3 – Processos de combustão

Os processos de combustão são outra das fontes emissoras de benzeno [1,5]: incineradoras de resíduos hospitalares, incineradoras de lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's), incineradoras de resíduos perigosos, geradores de vapor, caldeiras industriais, lareiras domésticas, fornalhas, fontes de combustão interna, refundição de chumbo, fundição de ferro e aço, produção de cimento e queima a céu aberto (biomassa, pneus e plásticos de origem agrícola).

Quanto à incineração de resíduos hospitalares existe pouca informação no que diz respeito a emissões, apenas é apresentado um factor de emissão de  $2,46 \text{ g}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$  durante a queima de resíduos patológicos e resíduos gerais de hospitais [1].

Nas incineradoras de lamas de ETAR's os factores de emissão variam entre  $5,8 \text{ g}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$  em incineradoras sem qualquer tipo de controlo até  $1,7 \times 10^{-1} \text{ g}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$  em incineradoras que apresentam tratamento dos gases com *venturi*, torre de lavagem e queimadores secundários [1].

Existem poucos dados sobre as emissões de benzeno em incineradoras de resíduos perigosos. No entanto, o benzeno é um dos produtos da combustão incompleta mais frequentemente identificado nas emissões destas incineradoras. São fornecidos dois factores de emissão de  $2,33 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$  para incineradoras sem qualquer tipo de controlo de emissões e  $6,16 \times 10^{-1} \text{ g}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{resíduo}}$  para incineradoras com vários sistemas de controlo (as instalações testadas tinham os seguintes equipamentos: *venturi*, torre de lavagens, filtros de carvão e filtros HEPA) [1].

As emissões de benzeno a partir de geradores de vapor associados à produção de energia eléctrica dependem de vários factores, incluindo: tipo de combustível fóssil utilizado, tipo de caldeira utilizada, condições de operação da caldeira e dispositivos de controlo de poluição usados. As condições que melhor favorecem a combustão completa do combustível, geralmente resultam em menores emissões de compostos orgânicos. Alguns factores de emissão são apresentados na Tab. 2.

Tabela 2 – Factores de emissão de benzeno, para alguns tipos de caldeiras associados à produção de energia eléctrica [1].

Fonte de emissão	Combustível	Sistema controlo	Factor de emissão ( $\mu\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{J}$ )
<i>Cyclone Boiler</i>	Carvão	Redução catalítica selectiva/condensador de ácido sulfúrico	$2,40 \times 10^{-6}$
<i>Cyclone Boiler</i>	Carvão	Precipitador electrostático	$3,40 \times 10^{-6}$
<i>Tangentially-fired Boiler</i>	Lignite	Precipitador electrostático/torre de lavagem	$1,70 \times 10^{-5}$
<i>Opposed- Wall Boiler</i>	Gás Natural	Recirculação dos gases da chaminé	$6,02 \times 10^{-5}$
<i>Tangentially-fired Boiler</i>	Gás Natural	Recirculação dos gases da chaminé	$1,72 \times 10^{-5}$

A principal função dos geradores de vapor associados ao sector industrial/comercial, é a produção de vapor para o processo ou aquecimento das instalações, podendo serão também utilizados para produção conjunta de electricidade. As emissões de benzeno a partir de geradores de vapor associados à produção de energia eléctrica dependem de factores semelhantes. Adicionalmente, o potencial de emissão de compostos orgânicos por parte da combustão da madeira é superior ao dos combustíveis fósseis pois o seu poder calorífico como é inferior diminui a eficiência da queima.

Factores de emissão de benzeno típicos em caldeiras industriais, variam desde os  $1,16 \times 10^{-5} \mu\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{J}$  (para caldeiras alimentadas a madeira e com precipitador electrostático e múltiplos ciclones) a  $2,28 \times 10^{-3} \mu\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{J}$  (para caldeiras alimentadas a madeira e cascas de amêndoas) [1].

Por sua vez, o sector residencial inclui fornalhas e caldeiras a carvão, óleo ou gás natural, fogões e lareiras a madeira e aquecedores a querosene. Todas estas unidades destinam-se a aquecimento de habitações individuais. A queima de combustíveis fósseis ou madeira nas unidades em habitações é um processo que se realiza lentamente e a baixas temperaturas. O benzeno forma-se devido à combustão incompleta do combustível usado e como a combustão no sector residencial é menos eficiente que em outros sectores, o potencial para se formar benzeno é superior. No entanto, apenas são conhecidos factores de emissão para fogões com catalisador ( $7,30 \times 10^{-1} \text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}$ ) e sem catalisador ( $9,70 \times 10^{-1} \text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}$ ) [1].

As fontes internas de combustão são agrupadas em duas categorias: os motores recíprocos e as turbinas a gás. Estes dispositivos são principalmente utilizados na produção de electricidade e em aplicações industriais como o processamento de gás natural, e na exploração de gás e petróleo. A maioria dos poluentes destes motores é emitida através dos gases de exaustão. No entanto, outra parte pode escapar através da carcaça do motor, do depósito de combustível ou do carburador devido à evaporação. No caso dos motores a diesel a principal fonte é a exaustão, pois através da carcaça e por evaporação são negligenciáveis devido à baixa volatilidade dos compostos. Da mesma forma nos motores a gás, a evaporação também é negligenciável, pois a alimentação é feita de modo contínuo, através da tubagem e não a partir de um depósito ou bomba de combustível.

Os factores de emissão para os motores recíprocos variam entre  $2,30 \text{ng}_{\text{benzeno}}/\text{J}$  (para motores alimentados a fuelóleo para cogeração) e  $1,91 \text{ng}_{\text{benzeno}}/\text{J}$  (para motores alimentados com mais de um combustível) dependendo do tipo de combustível [1]. Quanto às turbinas a gás, os factores de emissão encontrados são apresentados na Tab. 3.

Tabela 3 – Factores de emissão de benzeno para turbinas a gás [1].

Combustível	Sistema de controlo	Factor de emissão ( $\text{ng}_{\text{benzeno}}/\text{J}$ )
Óleo destilado	Pós queimador	$3,92 \times 10^{-2}$
Gás Natural	Redução catalítica	$4,73 \times 10^{-2}$

A fundição secundária de chumbo, (utiliza chumbo principalmente recuperado das baterias automóveis) é outra das fontes emissoras de benzeno, que é emitido principalmente na fornalha durante o processo de fundição. As emissões dependem do tipo de fornalha, bem como das temperaturas de operação. Os factores de emissão obtidos, são da ordem dos  $1,23 \times 10^{-2}$  a  $2,04 \times 10^{-1} \text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{chumbo}}$  [1].

Já no caso das fundições de ferro e aço, o benzeno pode ser emitido em diversas etapas, tais como a preparação da sucata, na fornalha, na operação de sangria para eliminar escórias, no corte e arrefecimento, etc.. O factor de emissão apresentado resultou de um programa realizado em apenas uma fundição, em que as amostras de benzeno foram recolhidas na chaminé após os sistemas de controlo e utilizando para o efeito o Método 18 da USEPA. O factor de emissão encontrado foi de  $3,50 \times 10^{-4} \text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{material}}$  [1].

A produção de cimento Portland é outra fonte de emissão de benzeno. Devido à presença de compostos orgânicos presentes nas matérias-primas, a fase de aquecimento pode provocar a emissão de benzeno, no entanto, é de acreditar que a queima do combustível é a principal fonte de emissão. É interessante verificar que é emitido benzeno quer sejam utilizados apenas combustíveis fósseis ou combustíveis derivados de resíduos perigosos. Os factores de emissão são da ordem dos  $1,8 \times 10^{-3}$  a  $8 \times 10^{-3}$   $\text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{cimento}}$  [1].

Outra fonte de emissão, é a queima a céu aberto em fogueiras. Os materiais podem ser: resíduos municipais, componentes de automóveis, entulho de aterros, entulho de campos agrícolas, restos de madeiras, folhas de plantas, biomassa (nomeadamente incêndios florestais) e sucatas de pneus. Obviamente que em todos estes casos não existe nenhum processo de controlo das emissões. A complexidade da composição da matéria combustível, bem como as condições de queima (vento, temperatura ambiente, humidade do material, compactação do combustível, fragmentação, etc.) influencia a composição das emissões obtidas, e consequentemente, os teores de benzeno presentes nessas emissões. Na Tab. 4 são apresentados alguns valores para factores de emissão.

Tabela 4 – Factores de emissão de benzeno para a queima de alguns materiais [1].

<b>Fonte</b>	<b>Factor de emissão</b> ( $\text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}_{\text{material}}$ )
Queima de resíduos de quintal	$5,51 \times 10^{-1}$
Queimadas de terrenos	$4,53 \times 10^{-1}$
Fogos florestais	$1,26 \times 10^{-1}$ a $3,3 \times 10^{-1}$
Pneus inteiros	1,53
Pneus cortados em tiras	1,93
Plásticos não usados	$4,77 \times 10^{-5}$ a $2,87 \times 10^{-5}$
Plásticos usados	$1,23 \times 10^{-5}$ a $2,44 \times 10^{-5}$

### 1.3.4 – Indústria e distribuição dos combustíveis fósseis

Outras fontes de benzeno, são a extracção de gás natural ou petróleo, refinarias de petróleo, armazenagem e distribuição de combustíveis. A presença de benzeno no gás natural e petróleo, implica a sua emissão aquando da extracção destes produtos. As emissões devem-se a fugas nos equipamentos (válvulas, flanges, ligações, etc.). Os factores de emissão apresentados variam entre  $2,84 \times 10^{-8}$  a  $5,77 \times 10^{-8}$   $\text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{h}/\text{poço}$  [1]. As refinarias de petróleo bruto são outra das fontes de benzeno. O crude contém cerca de 0,15% de benzeno (em volume). As emissões ocorrem em diversas situações: ventilação/respiradouros dos diversos processos e unidades do processo, tanques de armazenagem, fugas no equipamento, operações de transferência de produto, recolha e tratamento de águas residuais. Também nos processos de aquecimento e nas caldeiras existentes em diferentes etapas do processo em toda a refinaria são produzidas emissões contendo benzeno. Os próprios produtos finais obtidos da refinação do petróleo bruto, contêm algum benzeno na sua composição, (Tab. 5) [1].

Tabela 5 – Percentagem de benzeno em diferentes produtos da indústria do petróleo [1].

Material	% peso
Asfalto	0,03
Gasolina para aviação	0,51
Diesel	0,008
Gasolinas	0,90
Jet Fuel	1,05
Nafta	1,24
Fuelóleo Residual	0,001

O processo de tratamento das águas residuais, também é uma das principais fontes de benzeno numa refinaria de petróleo e depende de vários factores tais como tipo e concentração dos poluentes e tempo de contacto entre as águas residuais e o ar. Como factores de emissão são apresentados os valores de  $0,16 \text{ kg}_{\text{benzeno}}/10^6$  litros de água tratada no processo de separação óleo/água, e  $0,48 \text{ kg}_{\text{benzeno}}/10^6$  litros de água tratada pelo sistema de flotação de ar [1].

O armazenamento e distribuição de gasolina é outra das potenciais fontes de emissão de benzeno. O teor de benzeno na gasolina varia de menos de 1 até 5% em volume, mas normalmente é cerca de 0,9 % em peso. A distribuição de combustíveis nos Estados Unidos (como na maioria dos países) envolve uma grande diversidade de instalações, e movimentações: tanques de armazenagem, navios tanque, barcas, camiões cisterna, cisternas transportadas por comboio, oleodutos, terminais de armazenagem e estações de serviço.

As emissões de benzeno podem ocorrer durante o carregamento, com o crude ou produtos da refinação, dos navios tanque e das barcas, operações de carregamento e descarregamento e transferências entre tanques nos terminais de armazenagem, transferências entre os tanques e camiões cisterna durante o carregamento destes. As emissões de benzeno a partir dos tanques de armazenagem nos terminais dependem do tipo de tanque. Um terminal pode ter vários tanques (geralmente estes depósitos estão colocados acima do solo) de capacidade da ordem dos 1500 a  $15.000 \text{ m}^3$ . A maioria dos tanques tem um tecto externo ou interno flutuante (o qual apresenta fugas nas uniões entre o tecto e as paredes laterais), no entanto, também existem tanques de telhado fixo. O principal tipo de emissões proveniente de depósitos de tecto fixo, são as perdas de respiração e as perdas de trabalho. As perdas de respiração, correspondem à expulsão dos vapores do interior de um tanque devido à expansão e contracção do volume provocado pela variação da temperatura ou da pressão barométrica ao longo do dia (sem se verificar qualquer alteração do nível do tanque). As perdas por trabalho, correspondem às operações de carga e descarga sucessivas. Durante as operações de descarga, o ar que entra para compensar a pressão, fica saturado em vapores, que depois são expulsos durante a etapa de enchimento.

Os camiões cisternas são outra das fontes de emissão. A partir das suas portas de acesso que se encontram na parte superior das cisternas, ou a partir dos sistemas de controlo da pressão ou do sistema de recolha de vapores, mau funcionamento dos sensores de nível etc. verifica-se a existência de emissões.

As estações de serviço geralmente recebem os combustíveis em camiões cisterna a partir de terminais de armazenamento ou então directamente das refinarias, e geralmente armazenam os combustíveis em tanques no subsolo. A gasolina, representa de longe, o maior volume de mercado, de entre os produtos derivados do petróleo nos Estados Unidos. As estações de serviço envolvem duas situações durante as quais podem ocorrer emissões: durante o abastecimento dos tanques instalados no subsolo e durante o abastecimento dos veículos dos clientes. Nos tanques existentes no subsolo, podem ocorrer emissões quando estes são abastecidos, verificando-se o escape do ar que existia dentro do tanque e que arrasta vapores de hidrocarbonetos. A outra situação são os respiros que estes tanques apresentam, onde se verificam alguma volatilização, embora estas sejam pequenas devido à temperatura mais ou menos constantes do solo. No abastecimento dos veículos, as emissões verificam-se durante o abastecimento, pois devido à entrada do combustível ocorre a saída do ar existente no interior do depósito o qual arrasta vapores de hidrocarbonetos, e devido aos derrames (perdas) de combustíveis. As emissões dependem da temperatura do combustível, diferença de temperaturas entre o combustível e o tanque, e da pressão de vapor de REID<sup>1</sup> do combustível. Outros factores poderão ser a taxa de abastecimento, quantidade de combustível residual no tanque, quantidade total abastecida, posição da agulheta na entrada do depósito e temperatura ambiente. No entanto, a magnitude destes factores é muito menor que os anteriores.

Na Tab. 6 são apresentados intervalos de factores de emissão para diferentes situações envolvendo o transporte ou movimentações de produtos petrolíferos. Para um conhecimento mais detalhado dos factores de emissão deve ser consultada a referência [1]. Nos factores de emissão apresentados seguidamente foi considerado que o valor médio da fracção mássica de benzeno nos vapores de gasolina era de 0,009.

Tabela 6 – Factores de emissão de benzeno para as operações de armazenamento e trasfega de combustíveis [1].

<b>Operação</b>	<b>Factor de Emissão</b>
Carregamento de navios tanque e barcas	0,77 a 4,2 mg <sub>benzeno</sub> /L transferidos
Carregamento de camiões cisternas a partir de terminais	0,36 a 12,9 mg <sub>benzeno</sub> /L
Tanques de terminal de tecto fixo – perdas de trabalho	0,291 a 0,379 ton <sub>benzeno</sub> /ano/tanque
Tanques de terminal de tecto fixo – perdas de respiro	0,077 a 0,108 ton <sub>benzeno</sub> /ano/tanque
Tanques de terminal de tecto externo flutuante	0,031 a 0,144 ton <sub>benzeno</sub> /ano/tanque
Tanques de terminal de tecto interno flutuante	0,0034 a 0,0130 ton <sub>benzeno</sub> /ano/tanque
Abastecimento dos tanques no subsolo das estações de serviço	0,4 a 12,4 mg <sub>benzeno</sub> /L
Abastecimento de veículos – perdas por arrastamento	1,2 a 11,9 mg <sub>benzeno</sub> /L
Abastecimento de veículos – perdas por derrames	0,76 mg <sub>benzeno</sub> /L

<sup>1</sup> Ensaio realizado aos combustíveis, que tem por objectivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar-se. Quanto maior é a pressão de vapor, mais facilmente a gasolina se evapora. Esse ensaio é utilizado principalmente para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e armazenamento do produto, de modo a evitar acidentes e minimizar as perdas por evaporação.



### 1.3.5 – Fontes móveis

A principal fonte antropogénica de hidrocarbonetos aromáticos é a utilização (queima) de combustíveis e a evaporação dos combustíveis e solventes. As emissões dos veículos automóveis constituem a principal fonte de hidrocarbonetos nas áreas urbanas [6,7]. Alguns autores consideram que 70% a 93% do benzeno presente na atmosfera é devido à produção, distribuição e uso dos combustíveis nos veículos automóveis [5,8,9]. Outros autores sugerem que 80-85% do benzeno na atmosfera é proveniente dos veículos automóveis, e que as concentrações de benzeno nas áreas circundantes das ruas dependem do fluxo de tráfego e da geometria das ruas [10].

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis, predominantemente na gama de C4 a C12, com um ponto de ebulição compreendido entre 50-200°C [11]. Certos compostos orgânicos (1,2 dibromoetano, 1,2-dicloroetano, fenóis, álcoois), e alguns aromáticos incluindo benzeno, são adicionados aos combustíveis para obterem as especificações desejadas e para melhorarem o índice de octanas. À medida que o teor de chumbo foi diminuindo nos combustíveis, a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos presentes, incluindo o benzeno aumentou, para manter o nível de octanas. A concentração de benzeno na gasolina refinada depende de muitas variáveis, tais como o tipo de gasolina, o processo de refinação utilizado e a própria origem do crude, variando entre 0 a 7%. Até ao ano de 2000, a gasolina refinada habitualmente continha entre 2 a 3% de benzeno [11,12] (em Portugal podia atingir os 5% v/v), a partir do ano 2000 ficou limitado a 1% v/v em todos os Estados-Membros, pela Directiva 98/70/CE [13].

Segundo um documento da USEPA [1] o benzeno está presente nos combustíveis devido à sua presença no crude original mas também devido à sua formação durante a produção dos combustíveis, por reforma catalítica ou por *cracking* térmico. A maioria dos combustíveis para veículos é produzida por reforma catalítica. Neste processo o benzeno é produzido durante a reacção que permite aumentar a taxa de octanas da fracção da nafta do petróleo utilizado como matéria-prima. A gasolina produzida por este processo apresenta aproximadamente 0,90% em benzeno (massa). A produção de gasolina por *cracking* térmico, produz uma gasolina com um teor superior de benzeno – 20 a 50%. Esta gasolina é depois misturada com outras, antes de ser vendida, para apresentar um teor máximo (lei nos Estados Unidos) de 1,3% (em volume). No entanto, a gasolina produzida por *cracking* térmico representa uma pequena quantidade da total produzida. Por sua vez o gasóleo é produzido por *hydrocracking* de uma fracção específica do crude e contém uma quantidade insignificante de benzeno.

O benzeno é emitido na exaustão de um veículo no combustível não queimado ou como produto de combustão. Compostos aromáticos de peso molecular mais elevado presentes no combustível, tal como o etilbenzeno e o tolueno, podem ser convertidos em benzeno durante a combustão contribuindo em cerca de 70 a 80% do benzeno presente nas emissões. A fracção do benzeno nas exaustões do veículo depende do tipo de veículo, tipo de combustível, tecnologia de controlo, mas representa geralmente cerca de 3 a 5% em peso das exaustões. A fracção de benzeno presente nas emissões devido à evaporação também depende da tecnologia de controlo e da composição do combustível, e geralmente é cerca de 1% das emissões evaporativas do veículo (Tab. 7).

Tabela 7 - Factores de emissão de benzeno para diferentes veículos expressas em  $g_{\text{benzeno}}/\text{milha}$  percorrida [1].

Veículo	Emissão	Evaporação	Abastecimento	Andamento	Em repouso
Ligeiro a gasolina	0,068 – 0,088	0,011	0,002	0,005	0,001
Comercial, carrinhas a gasolina	0,144	0,013	0,003	0,006	0,001
Pesado a gasolina	0,365	0,041	0,005	0,013	0,001
Ligeiro a gasóleo	0,017	---	---	---	---
Comercial, carrinhas a gasóleo	0,024	---	---	---	---
Pesado a gasóleo	0,035	---	---	---	---
Motociclos	0,111	0,037	0,002	0,005	0,004
Milhas percorridas	0,095 – 0,108	0,012	0,002	0,005	0,001

Para a gasolina tradicional, o benzeno é responsável por 70 a 75% do conjunto das emissões tóxicas. A maior parte está associada com as exaustões da combustão no motor. Por sua vez outros combustíveis que podem ser utilizados em veículos automóveis, tais como etanol, Gases de Petróleo Liquefeito (GPL) e Gás Natural Comprimido (GNC) emitem quantidades mínimas de benzeno, e como no caso do GPL e GNC requerem sistemas de distribuição fechados, as emissões por evaporação são assumidas zero.

### 1.3.6 – O fumo do tabaco

Do ponto de vista restrito, uma das principais fontes de benzeno a que os seres humanos estão sujeitos é o fumo do tabaco, quer sejam fumadores activos ou, de uma forma inadvertida, os fumadores passivos. O acto de fumar é praticado em todo mundo, por mais de mil milhões de pessoas. Enquanto em muitos países desenvolvidos fumar está a diminuir, entre as mulheres e nos países em via de desenvolvimento o acto de fumar está a aumentar. Na maioria dos países entre um quinto e um terço da população masculina fuma, e em alguns países esta taxa atinge valores superiores. No caso da população feminina as taxas variam mais, mas não atingem os valores da população masculina [14,15]. Estas fontes contribuem para aumentar o nível de benzeno no ar atmosférico, o qual consequentemente vai ser respirado pela população com efeitos negativos.

### 1.3.7 – Outras fontes

Outras fontes de benzeno, são as estações de tratamento de águas residuais industriais, aterros municipais de resíduos sólidos, produção de pasta de papel, papel e cartão, produção de grafite sintética, produção de negro de carvão, produção de fibras de nylon, moldagem de alumínio, etc. [1].

As emissões de benzeno nas estações de tratamento de águas residuais urbanas e industriais, são principalmente devidas a descargas de águas residuais industriais que contêm benzeno, sendo que este se volatiliza da superfície livre do líquido. Devido a um programa de estudo – Pooled Emission Estimation Program (PEEP), 21 ETAR's da Califórnia foram estudadas quanto a emissões de benzeno, a partir do qual se estabeleceram os factores de emissão apresentados (Tab. 8).

Tabela 8 – Factores de emissão de benzeno para diferentes tratamentos numa ETAR [1].

<b>Fonte de emissão - processo</b>	<b>Factor de emissão (kg/milhão de litros)</b>
Gradagem	$7,79 \times 10^{-4}$
Separadores de areias	$4,27 \times 10^{-4}$
Decantador primário	$6,59 \times 10^{-5}$
Lamas activadas com difusão de ar	$7,99 \times 10^{-5}$
Lamas activadas com oxigénio puro	$4,55 \times 10^{-7}$
Decantador secundário	$1,68 \times 10^{-5}$
Filtros terciários	$4,79 \times 10^{-7}$
Tanque de contacto de cloro	$1,67 \times 10^{-5}$
Espessador de flotação de ar	$2,50 \times 10^{-5}$
Digestor anaeróbio	$3,59 \times 10^{-4}$
Centrífuga de lamas	$3,69 \times 10^{-2}$
Leito de secagem de lamas	$3,36 \times 10^{-4}$
Filtro de prensas	$5,99 \times 10^{-3}$

Nos aterros de resíduos sólidos – outra fonte de emissões de benzeno – este forma-se devido a resíduos sólidos depositados de origem não urbana. A taxa de emissão de benzeno do aterro é governada pela produção de gás e pelos mecanismos de transporte. Os mecanismos de produção envolvem a produção dos constituintes da emissão na fase de vapor através de vaporização, decomposição biológica, ou reacção química. Os mecanismos de transporte, envolvem o transporte de benzeno na fase de vapor até à superfície do aterro, atravessando a barreira de ar sobre o aterro até a atmosfera.

A indústria do papel e da pasta de papel, é outra fonte. A polpa da madeira é tratada quimicamente para dissolver a lenhina que mantém a celulose unida, para extrair a celulose necessária para produzir cartão e papel. Apesar de não ser um dos poluentes principais, ele é emitido em vários pontos do processo incluindo o digestor, a lavagem do papel e o branqueamento. Também é esperado encontrar benzeno nas águas residuais de lavagem, que são recicladas para reuso no processo. As emissões estão dependentes da produção da polpa, tipo de digestor (“batch” ou contínuo), e do tipo de madeira/polpa utilizada. Não são apresentados factores de emissão mas é de prever que as emissões diminuam quando forem aplicadas medidas de redução de Compostos Orgânicos Voláteis (COV's).

A grafite sintética é um material composto de agregação de carvão (enchimento de partículas) com alcatrão de petróleo (material de união) apresentando uma porosidade de 20 - 30%. É um material altamente refractário, estabilizado termicamente a 3000°C. Trata-se de um material que apresenta elevada resistência ao choque térmico, não se funde e apresenta uma estrutura muito resistente a temperaturas muito acima do ponto de fusão da maioria dos metais e alóides. É utilizada na indústria aeroespacial (cones de nariz, isolamento térmico), química (permutadores de calor, bombas centrífugas, eléctrodos para produção de cloro e alumínio), eléctrica (equipamentos para telefones, eléctrodos em células de combustível e baterias), nuclear (moderadores, colunas térmicas e elementos de combustível), etc.. Existe pouca informação sobre as emissões de benzeno nesta indústria, e até os factores de emissão apresentados referem-se apenas aos processos iniciais de cozimento e recozimento dos materiais, e não ao processo completo. Os factores de emissão encontrados são de  $1,41 \times 10^{-4}$  a  $1,8 \times 10^{-4}$   $\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{kg}_{\text{material produzido}}$  [1].

O material negro de carvão consiste em carvão finamente dividido produzido pela decomposição térmica de hidrocarbonetos na fase gasosa. O negro de carvão é uma material principalmente utilizado como agente de reforço em produtos de borracha (cerca de 90% do seu uso) sendo que cerca de 70% da sua utilização é na indústria dos pneus. A produção de negro de carvão, é um potencial produtor de emissões de benzeno, porque o processo de produção predominantemente utilizado envolve a combustão de gás natural e a pirólise a elevadas temperaturas de hidrocarbonetos aromáticos líquidos. Na realidade não existem factores disponíveis para a emissão de benzeno, mas através dos dados fornecidos pelos produtores dos Estados Unidos quanto à produção de negro de carvão e quanto às emissões de benzeno devido ao combustível utilizado foi estimado um factor de emissão de  $2,83 \times 10^{-4}$   $\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{kg}_{\text{material produzido}}$  [1].

As fibras de rayon de base de carbono, são principalmente utilizadas em roupas para aplicação aeroespacial, incluindo escudos de calor impregnados em fenol, e em compósitos carbono-carbono para partes de mísseis e travões de naves espaciais. Devido ao seu teor elevado de carbono, estas fibras permanecem estáveis mesmo a temperaturas elevadas. As emissões de benzeno ocorrem nas chaminés de exaustão da secagem do material no passo de carbonização, por calor do rayon. O factor de emissão encontrado é de  $7,17 \times 10^{-4}$   $\text{g}_{\text{benzeno}}/\text{kg}$  [1].

Na indústria da moldagem do alumínio as emissões de benzeno são devidas principalmente à vaporização das espumas de poliestireno utilizado nos moldes, resultante do contacto do molde com o alumínio fundido a altas temperaturas. Os vapores das espumas de poliestireno migram para a areia existente no interior do molde, ficando presos. Como resultado a maioria das emissões de benzeno deste processo está associada com as actividades que envolvem o manuseamento da areia. Embora outras quantidades de benzeno possam ser emitidas em outras operações, o enchimento do molde, o arrefecimento do molde e a extracção da peça do molde são as principais operações onde se verificam emissões. Os factores de emissão variam de  $3,45 \times 10^{-3}$  a  $3,73 \times 10^{-2}$   $\text{kg}_{\text{benzeno}}/\text{ton}$  [1].

Fontes substanciais destas emissões de benzeno foram atribuídas a adesivos (incluindo resinas epoxi e látex), produtos de limpeza, removedores de tinta, espumas de isolamento, tintas, películas de filme, produtos de tratamento das madeiras, detergentes, certos produtos utilizados nos acabamentos dos automóveis, bem como produtos de limpeza (quer dos estofos e interiores, quer do motor e peças mecânicas). Apesar de emissões de benzeno serem detectadas no uso destes produtos, não existem factores de emissão devidamente identificados.

Outra das fontes de benzeno já identificadas, é o uso de produtos que o contêm em utilizações domésticas ou na construção das habitações, implicando a existência de emissões de benzeno no interior das habitações, edifícios comerciais, escritórios, automóveis e meios de transporte, etc.,

(locais onde a população passa grande parte do tempo). É o caso de produtos de limpeza, verniz para soalhos, tintas, papéis de parede, e até mesmo o caso da garagens ligadas ou integradas com as habitações [5,6].

## 1.4 – TOXICIDADE DO BENZENO

O benzeno é umas das substâncias químicas cuja classificação quanto ao seu potencial cancerígeno para os humanos, tem evoluído ao longo dos anos, à medida que novos estudos são realizados, e novos resultados são obtidos, aprofundando-se o conhecimento sobre este composto.

A Agência Internacional para a Pesquisa de Cancro (IARC), em 1974 [16], nos seus vários estudos e considerações sobre os diferentes compostos, apresentava como sumário da análise dos diferentes dados experimentais reportados sobre o benzeno, os seguintes comentários: i) relativamente ao potencial cancerígeno em animais, o benzeno foi testado apenas em ratos por injeção subcutânea e aplicação na pele, não tendo sido demonstrada a actividade cancerígena; e ii) relativamente ao potencial cancerígeno em humanos, estava demonstrado que a exposição podia resultar em danos para o sistema hematológico, nomeadamente o desenvolvimento de leucemia.

Posteriormente em 1982, numa nova revisão dos conhecimentos sobre o benzeno [17], foram apresentados novos dados e consequentemente a avaliação foi diferente. Novas experiências foram conduzidas em ratos, porcos da Guiné e coelhos, expondo-os de diversas formas ao benzeno, por administração intragástrica, inalação, aplicação dérmica e injeção subcutânea. A administração oral em ratos, resultou num aumento da incidência de carcinomas em algumas glândulas. Anemia, multiplicação anormal das células da medula óssea e aumento da incidência de tumores da linfóide, ocorreram em ratos machos expostos ao benzeno por inalação. Contudo em estudos semelhantes, por inalação com outras raças de ratos não houve evidência de resposta com aparecimento de leucemia. Experiências envolvendo a aplicação na pele, ou injeções subcutâneas de benzeno, não promoveram o desenvolvimento de cancro, mas a maioria destas experiências foram consideradas inadequadas. O benzeno não induziu mutações em genes específicos nos sistemas bacterianos ou na *Drosophila melanogaster*. Apenas um relatório apresentou “nenhuma evidência” da indução de mutações em células de mamíferos, no entanto, o benzeno induziu anormalidades na citocinese das células (aberrações nos cromossomas) em células de mamíferos *in vitro*. Vários estudos mostraram que a exposição de animais vivos sob experimentação, conduziu à indução de aberrações cromossômicas nas células da medula óssea. Resultados de muitos estudos em ratos, porcos da Guiné e coelhos mostraram que o benzeno não era teratogénico em doses que são fetotóxicas ou embrioletais.

Quanto a dados de exposição humana ao benzeno, os resultados podem ser leucopenia, anemia, ou a combinação destas. Nos primeiros estágios destas doenças, estes efeitos parecem ser reversíveis. No entanto, a exposição a doses mais elevadas por períodos mais longos, podem conduzir a pancitopenia que resulta de aplasia da medula óssea e é considerado como fase irreversível da doença. O benzeno atravessa a placenta humana. Existe uma relação clara entre a exposição ao benzeno e os aparecimentos de aberrações cromossômicas na medula óssea e dos linfócitos periféricos em indivíduos expostos a concentrações elevadas de benzeno (> 100 ppm). Estes níveis de exposição normalmente conduzem a sintomas clínicos de desregulações do sangue induzidas pelo benzeno. Estas aberrações podem persistir por muitos anos após a exposição e antes de se manifestar a hematotoxicidade. Quando se reportam casos de exposição a concentrações inferiores a 100 ppm, os resultados não são tão claros. Apesar de algumas aberrações serem relatadas

após exposição crónica a concentrações tão baixas como os 10 ppm, os resultados não se apresentavam consistentes. Factores ambientais e exposição a outros agentes, podem interagir com o benzeno nestes estudos de baixas exposições. Muitos relatórios descreviam a associação entre leucemia e exposição ao benzeno, só ou em associação com outros químicos. Uma série de estudos epidemiológicos, quer em grupo quer individual, mostraram uma associação estatisticamente significativa entre leucemia e exposição ocupacional ao benzeno ou solventes contendo benzeno. Estes resultados foram replicados em vários países e em diferentes indústrias. Nos estudos epidemiológicos de pessoas expostas essencialmente ao benzeno, eram verificados números de casos de leucemia em excesso, ao estatisticamente significativo.

Na revisão de 1982 da IARC foi apresentado como conclusão que existia evidência limitada em como o benzeno era cancerígeno nos animais sob experiência.

Ficou estabelecido que a exposição humana ao benzeno comercial ou a misturas contendo benzeno, podia causar danos ao sistema hematológico, incluindo pancitopenia. A relação entre exposição ao benzeno e o desenvolvimento de leucemia originada ou produzida na medula óssea ficou estabelecida a partir de estudos epidemiológicos. Relatórios relacionando a exposição ao benzeno com outras malignidades foram considerados como inadequados para avaliação.

No entanto, existiam evidências suficientes em como o benzeno era uma substância cancerígena para o homem.

Em 1987, em virtude da existência de novos dados, o IARC apresentava um novo relatório e uma nova classificação para o benzeno [18].

No que se referia ao potencial cancerígeno em humanos, numerosos relatórios confirmaram a existência de uma relação entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de vários tipos de leucemia. Três estudos independentes, realizados sobre grupos de indivíduos, demonstraram a existência de um aumento da ocorrência de leucemia não linfática aguda em trabalhadores expostos ao benzeno. Um outro estudo de grupo, encontrou um excesso de leucemia mieloide aguda entre trabalhadores de refinarias, com base em 8 casos, no entanto, os pacientes não trabalhavam em locais identificados como sendo os expostos aos níveis de benzeno mais elevados. Outro estudo realizado em trabalhadores de refinarias demonstrou que não tinha ocorrido nenhuma morte por leucemia (valor esperado 0,42); no entanto, a intensidade de exposição média ao benzeno era de 0,14 ppm (0,45mg/m<sup>3</sup>), e apenas 16% das 1394 amostras pessoais tiradas entre 1973 e 1982 inclusivé, apresentavam mais de 1 ppm de benzeno (3,19 mg/m<sup>3</sup>).

Numa retrospectiva dos estudos realizados na China, em 28460 trabalhadores expostos ao benzeno em 233 fábricas, foram detectados 30 casos de leucemia (23 agudos e 7 crónicos), quando comparados com 4 casos em outro estudo englobando 28257 trabalhadores de 83 fábricas de maquinaria, têxteis e de roupa. A taxa de mortalidade por leucemia era de 14/100000 pessoas/ano entre indivíduos não expostos (SMR, 574; p<0.01). A mortalidade era especialmente alta para trabalhadores de fábricas que envolviam sectores de síntese orgânica, pintura e produção de borracha. A mortalidade por leucemia para os casos que previamente tinham sofrido de envenenamento por benzeno, era de 701/100000 pessoas/ano. Várias amostras de ar foram tiradas durante o tempo de supervisão nos locais de trabalho, onde os casos de leucemia foram observados. A concentração média variava entre um grande intervalo de 10 a 1000 mg/m<sup>3</sup>, mas a maioria das amostras incluíam-se no intervalo de 50-500 mg/m<sup>3</sup>.

Da mesma forma, o benzeno foi ensaiado em ratos e ratazanas para testar os efeitos cancerígenos, estes ensaios foram realizados através de várias vias de administração. A administração oral e para vários níveis de doses, induzia o aparecimento de neoplasmas em vários locais, tanto em machos como em fêmeas das duas espécies. Após os ratos serem expostos ao benzeno por inalação, era observada uma tendência de indução de neoplasmas linfáticos. A exposição de ratazanas ao benzeno por inalação, aumentava a incidência de neoplasmas, principalmente carcinomas em vários locais. Outros dados relevantes apresentados eram que o benzeno induzia aberrações nos cromossomas, alterações nas células da medula óssea de ratos e hámsters chineses. O benzeno induzia aberrações nos cromossomas e mutações em células humanas *in vitro*. Em alguns sistemas de ensaio, o benzeno induziu a transformação celular, e aberrações nos cromossomas das células dos ovários de hámsters chineses cultivados *in vitro* e ainda induziu a mutação e a destruição do DNA em alguns estudos nas células de roedores cultivados *in vitro*.

Avaliação final do IARC, não podia ser mais clara: o benzeno é cancerígeno para os humanos, pertencendo ao Grupo 1<sup>2</sup>.

Após a classificação do benzeno como cancerígeno para os humanos em 1987, o IARC não apresentou novos dados dos efeitos do benzeno nos humanos.

Por sua vez a USEPA [4] apresenta que uma exposição aguda ao benzeno por inalação, provoca o aparecimento de sintomas neurológicos tais como: sonolência, tonturas, dores de cabeça (enxaqueca) e em caso de níveis elevados, inconsciência. Por sua vez, a ingestão de grandes quantidades de benzeno pode provocar vômitos, tonturas e convulsões. A exposição ao líquido e ao vapor pode irritar a pele, os olhos, e o trato respiratório superior, enquanto da exposição dérmica ao benzeno pode resultar o aparecimento de borbulhas e pele vermelha. Uma inalação crónica (longos períodos) de certos níveis de benzeno, causa desordens no sangue humano. O benzeno afecta especialmente a medula óssea. Pode-se desenvolver anemia, aplasia, sangramento excessivo e alterações no sistema imunológico (devido a alterações dos níveis de anticorpos no sangue e a perda de glóbulos brancos do sangue). O benzeno causa ainda aberrações estruturais e numéricas nos cromossomas humanos. Vários estudos ocupacionais sugerem que o benzeno pode prejudicar a fertilidade nas mulheres expostas a elevados níveis. No entanto, estes estudos são limitados por falta de historial de exposição, exposição simultânea a outras substâncias e falta de acompanhamento. Por sua vez em estudos realizados em animais grávidos, expostos por inalação ao benzeno, verificou-se efeitos adversos no feto, incluindo baixo peso à nascença, atrasos na formação dos ossos e danos na medula óssea.

A USEPA, ainda não definiu um valor para Concentração de Referência, nem para Dose de Referência. Por sua vez, a Agência de Protecção Ambiental da Califórnia (CalEPA) estabeleceu para o benzeno, um valor para exposição crónica de referência de 0,06 mg/m<sup>3</sup>, baseado em efeitos hematológicos nos humanos. O valor da exposição crónica de referência da CalEPA é uma concentração abaixo da qual não são esperados que ocorram efeitos adversos para a saúde. Não é propriamente uma estimativa directa do risco, mas antes um valor indicativo de medida dos potenciais efeitos. Durante uma vida, se a exposição aumenta acima dos valores de exposição de

---

<sup>2</sup> A IARC, classifica os agentes (substâncias ou compostos), as misturas e as exposições (ambientes) em cinco categorias diferentes de acordo com o risco de promoverem cancro nos humanos:

Grupo 1: Cancerígeno para os humanos;

Grupo 2A: Provavelmente cancerígeno para os humanos;

Grupo 2B: Possivelmente cancerígeno para os humanos;

Grupo 3: Classificação impossível considerando a acção cancerígena para os humanos;

Grupo 4: Provavelmente não cancerígeno para os humanos.

referência, os potenciais riscos adversos para a saúde também aumentam. A USEPA usa modelos matemáticos, baseados em estudos em humanos e em animais, para estimar a probabilidade de uma pessoa desenvolver cancro por respirar ar contaminado com uma concentração específica de um determinado contaminante. A USEPA calculou que se um indivíduo estiver exposto durante a sua vida a uma concentração de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de benzeno no ar, esse indivíduo vê aumentada de 2,2 a 7,8 em 1 milhão, a possibilidade de desenvolver um cancro, como resultado directo de respirar esse ar contaminado com benzeno, ou apresentado de outra forma, se um indivíduo respirar continuamente durante toda a sua vida ar com uma concentração média de benzeno compreendida entre 0,13 a  $0,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , esse indivíduo vê aumentada de 1 em 1 milhão, a possibilidade de desenvolver um cancro, como resultado directo de respirar esse ar contaminado com benzeno [4].

O benzeno é um dos 188 poluentes atmosféricos perigosos (HAP's – hazardous air pollutants) [19] que constam de uma lista do documento “1990 Clean Air Act Amendments” e que a USEPA tem de estudar, identificar as fontes e determinar se os regulamentos existentes para controlo destes poluentes, estão a ser cumpridos. Por este motivo surgiu um documento [1], preparado pela USEPA, onde são descritas as propriedades do benzeno como poluente atmosférico, são definidos os padrões de produção e uso, identificadas as diferentes categorias de fontes de emissões atmosféricas e fornecidos factores de emissão de benzeno.

A USEPA, num documento de 27 de Novembro de 2002, apresenta o benzeno como cancerígeno para os humanos por todas as vias de exposição [20].

Por sua vez a Agency for Toxic Substances and Disease Registry's (ATSDR), estabeleceu como valor de nível de risco mínimo para uma inalação aguda o valor de concentração de  $0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$  (0,05 ppm) baseada em efeitos imunológicos em ratos e como valor intermédio de nível de risco mínimo o valor de concentração de  $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$  (0,004 ppm) baseado em efeitos neurológicos em ratos. O valor de nível de risco mínimo é uma estimativa da exposição diária dos humanos a substâncias perigosas, sem que ocorram riscos apreciáveis para a saúde, durante um período de tempo especificado que dura a exposição.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO) o benzeno é um composto cancerígeno para o qual se encontra bem documentado que a exposição a níveis de ppmv causa leucemia [21]. Num documento de 2000 [22] a WHO refere que a concentração média de benzeno no ar ambiente nos meios rurais e urbanos é da ordem dos  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $5\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. No entanto as concentrações no ar interior e exterior são superiores junto a fontes de benzeno como as estações de abastecimento de combustíveis. Para a WHO, a inalação é a principal via de exposição para os humanos ao benzeno. Fumar é uma grande fonte de exposição pessoal, enquanto exposições a concentrações elevadas durante pequenos períodos podem acontecer durante o abastecimento dos veículos com combustível. Da mesma forma, grandes deslocações em veículos com elevadas concentrações de benzeno (devido à combustão e à evaporação do combustível) provoca exposições reportadas por vários estudos como sendo a segunda fonte principal de exposição, logo a seguir ao acto de fumar. No mesmo documento refere ainda que o benzeno é cancerígeno para os humanos e que nenhum nível seguro de concentração de exposição pode ser recomendado. A WHO estima, que a exposição ao benzeno provoca um excesso de formação de leucemia de  $6 \times 10^{-6} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$  isto significa que mais de seis casos de leucemia podem aparecer na população de um milhão, se durante toda a vida estiverem expostos continuamente a uma concentração de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Devido às suas características de toxicidade o benzeno encontra-se na lista tanto da UE como da WHO, como um dos compostos prioritários para o desenvolvimento de linhas mestres para a qualidade do ar interior [23,24].



## 1.5 – PRINCIPAIS EXPOSIÇÕES AO BENZENO

Os seres humanos estão expostos ao benzeno e aos seus efeitos pelas mais variadas razões. Os trabalhadores de empresas de produção ou utilização de benzeno, podem estar expostos a níveis mais elevados de benzeno, no entanto, também a população em geral, está exposta, devido à grande variedade de actividades nas quais o benzeno é produzido, gerado ou utilizado [4,17].

### 1.5.1 – Exaustão dos veículos automóveis

Para os não fumadores, a exposição ao benzeno ocorre principalmente das emissões de exaustão ou das emissões e vapores dos combustíveis no ar ambiente em geral e de certas actividades, como conduzir, em particular [9]. Num documento publicado pela IARC em 1989 [11] são compilados os vários dados experimentais da exposição de animais e de humanos a gasolina de automóveis. A análise destes resultados permitiu concluir que não existia evidência adequada para o potencial cancerígeno da gasolina para os humanos e que existia evidências limitadas do potencial cancerígeno da gasolina sem chumbo nos animais sob experiência.

Como avaliação final foi concluído que a gasolina era possivelmente cancerígena para os humanos (Grupo 2B).

Ainda em 1989, a IARC apresentou um outro documento [12], onde foram compilados e analisados os dados de muitos estudos, utilizando várias espécies animais para avaliar o potencial cancerígeno da exposição aos gases de exaustão (total ou a parte dos seus componentes) de motores de combustão interna alimentados a gasolina e a gasóleo.

Os estudos consideraram 6 subgrupos de tipos de exposição:

- Toda a emissão dum motor a gasóleo;
- A fase gasosa de um motor a gasóleo (remoção das partículas emitidas);
- Emissão de partículas ou extractos de partículas de exaustão de veículos a gasóleo;
- Toda a exaustão de veículos a gasolina;
- Condensados/extractos de exaustão de veículos a gasolina;
- Exaustão de veículos em combinação com substâncias cancerígenas conhecidas.

Também foram realizados estudos em humanos:

- Estudos envolvendo indivíduos predominantemente expostos à exaustão de veículos a gasóleo;
- Estudos envolvendo indivíduos predominantemente expostos à exaustão de veículos a gasolina;
- Estudos envolvendo indivíduos cuja exposição predominantemente não podia ser definida.

Destes estudos resultaram as seguintes conclusões [12]:

- As exaustões de veículos a gasóleo são provavelmente cancerígenas para os humanos (Grupo 2A).
- As exaustões de veículos a gasolina são possivelmente cancerígenas para os humanos (Grupo 2B).

No entanto, estes estudos não definiram especificamente qual ou quais os constituintes das emissões que seriam responsáveis por estas conclusões, no entanto, ao tomar esta decisão, o Grupo de Trabalho tomou em consideração, entre outras, as seguintes observações: o benzeno ser cancerígeno para os humanos (Grupo 1) e para o 1,3-butadieno existirem evidências inadequadas para o potencial cancerígeno em humanos e evidências suficientes do potencial cancerígeno em animais sob experimentação (Grupo 2B).

### 1.5.2 – O fumo do tabaco

Outra das principais causas da exposição humana ao benzeno, é o fumo do tabaco [8,21], que é mesmo a principal fonte de exposição dos humanos no caso de fumadores activos [9]. O fumo do tabaco contém benzeno, e no caso da população dos Estados Unidos, contribui com cerca de 50% da exposição da população ao benzeno [9].

A composição química do fumo do tabaco depende do tipo de tabaco usado, mistura, desenho do cigarro, presença ou ausência de filtro, tipo de papel, aditivos usados, da ventilação no local, e da forma como o indivíduo fuma. O tabaco é fumado principalmente na forma de cigarros, charutos e em cachimbo. A combustão do tabaco origina várias correntes de fumo. A corrente principal é aquela que é inalada pelo próprio fumador no acto de fumar (ao inalar), a corrente lateral é a libertada na combustão do tabaco durante os intervalos entre as inalações do fumador. Estas duas correntes diferem grandemente na composição físico-química, sendo que a corrente secundária contém maiores quantidades de substâncias identificadas como cancerígenas do que a corrente principal. À mistura do ar ambiente, com o fumo da corrente lateral e com o fumo da corrente primária após ser expelida pelo fumador dá-se o nome de “fumo em 2ª mão” [14,15].

Numa das revisões dos conhecimentos sobre o fumo do tabaco, a IARC em 1986 [14] apresentava os resultados de vários estudos sobre o acto de fumar e as suas consequências para o ser humano. Neste relatório era apresentado o cancro do pulmão, como sendo a causa mais importante de morte de cancro no mundo, com uma estimativa de 1 milhão de pessoas anualmente. O risco de cancro dos pulmões está directamente relacionado com o número de cigarros que se fumam, e há quanto tempo é que se fuma, sendo que o risco aumenta com ambos os parâmetros. O acto de fumar (cigarros, charutos ou cachimbo entre outros), é uma importante causa de vários tipos de cancros do pulmão, bem como de cancro da cavidade oral, da laringe, da faringe e do esófago. O risco de aparecimento destes cancros é substancialmente aumentado com grandes doses de exposição ao consumo de álcool. Os fumadores de tabaco também apresentam mais riscos de contrair o cancro nos lábios. O hábito de fumar é ainda uma importante causa de cancro no pâncreas, bem como de adenocarcinoma renal, e cancro na bexiga. No entanto, a proporção destas doenças provocadas pelo fumo, não pode ser identificado exclusivamente como cancro dos pulmões. Por sua vez, os dados disponíveis não permitiam apresentar relações entre hábito de fumar com o cancro do fígado e do estômago. Neste documento, eram apresentados uma série de compostos químicos presentes no fumo do tabaco, encontrando-se entre eles o benzeno, acetaldeído, acetona, amónia, benzo[ $\alpha$ ]pireno, ciclopentano, ciclohexano, etilamina, dimetilamina, formaldeído, furfural, hidrazina, nicotina, óxido nítrico, dióxido nítrico, 2-nitropropano, PAH's, piridina, pirrolidina, alcatrão, trimetilamina, uretano, cloreto de vinilo, entre outros.

Como avaliação final desta análise era apresentada no documento a seguinte conclusão: “Existem evidências suficientes que o fumo do tabaco é cancerígeno para os humanos”[14].

Posteriormente em 2002, a IARC [15] apresentou um novo documento, onde foi revista a informação mais recente existente sobre o fumo do tabaco. Neste documento era apresentado que nos anos mais recentes, têm-se verificado que as emissões de nicotina, alcatrão e de dióxido de carbono têm diminuído nos cigarros vendidos nos países desenvolvidos. No entanto, as emissões de nicotina ou de alcatrão, têm pouca importância na exposição humana aos cancerígenos. Por sua vez a legislação em vários países foi-se adaptando, criando taxas e áreas onde é proibido fumar, para assim proteger os não fumadores. Continua a verificar-se a situação de que há quanto mais tempo se fuma e quantos mais cigarros se fumam, maior o risco de cancro a que se está sujeito. Da mesma forma o risco é menor entre aqueles que deixam de fumar e os que continuam, e apresenta uma tendência decrescente quando se deixa de fumar. Este documento apresentava outros dados associados ao hábito de fumar. O acto de fumar aumenta a concentração de dióxido de carbono, benzeno e compostos orgânicos voláteis no ar exalado. A concentração na urina de certos metabólitos resultantes de alguns produtos cancerígenos encontrados no fumo do tabaco, são consistentemente superiores em fumadores do que em não fumadores. Isto inclui metabólitos do benzeno, bem como metabólitos de vários cancerígenos que causam tumores em animais. Tem sido demonstrado que ligações covalentes entre as proteínas do sangue e certos cancerígenos presentes no fumo do tabaco, ocorrem em altos níveis de forma mais significativa em fumadores do que em não fumadores. Estas ligações são derivadas de vários compostos incluindo o benzeno. A avaliação apresentada neste documento foi que existiam evidências suficientes em como fumar tabaco causa cancro da cavidade nasal e paranasal, sinusites, estômago, pâncreas, fígado, rins, bexiga, e medula óssea (além dos já referidos cancro do pulmão, da cavidade oral, laringe, faringe e esófago). No entanto existia falta de evidência que fumar tabaco origine cancro da mama nas mulheres.

Como avaliação final, foi apresentado que o acto de fumar e que o fumo do tabaco é cancerígeno para os humanos (Grupo 1).

A IARC também apresentou num documento de 2002, uma análise dos estudos realizados sobre o acto involuntário de fumar e as suas consequências [25]. O acto involuntário de fumar, consiste na exposição ao “fumo de tabaco em 2ª mão” produzido por outro indivíduo que se encontra a fumar. Trata-se de um fenómeno universal nos locais onde fumar é comum, pois o fumo do tabaco não afecta só a pessoa que se encontra a fumar, mas também as pessoas que fiquem expostas a esse mesmo fumo, no entanto, os fumadores involuntários não ficam tão sujeitos aos efeitos do fumo como os verdadeiros fumadores. O fumar involuntariamente envolve a inalação de substâncias cancerígenas e mutagénicas, bem como uma série de outras substâncias tóxicas. Das substâncias cancerígenas que estão presentes no fumo do tabaco, inclui-se o 1,3-butadieno, benzo- $\alpha$ -pireno, 4-(metilnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanona e o benzeno entre muitas outras substâncias. O acto de fumar involuntariamente, envolve a exposição do indivíduo às mesmas substâncias carcinogénicas e tóxicas que estão presentes no fumo do tabaco produzido pelo acto de fumar activo, a qual é a principal causa de cancro do pulmão. O fumo de tabaco em “2ª mão”, consiste de uma fase gasosa e de uma fase de partículas, sofrendo diluição durante a sua distribuição no ar ambiente e com o tempo. A concentração de partículas respiráveis, pode elevar-se consideravelmente em espaços fechados contendo fumadores. O fumo de tabaco produzido pelo consumo de cigarros por terceiros tem sido muito sujeito a estudos. O fumo de tabaco contém nicotina bem como outras substâncias cancerígenas e tóxicas. A concentração de nicotina no interior das habitações de fumadores ou nos locais de trabalho onde seja permitido fumar, atinge vulgarmente os valores de 2 a 10 mg/m<sup>3</sup> [25].

Nos últimos 25 anos, foram publicados mais de 50 estudos, envolvendo fumadores passivos e indivíduos com cancro nos pulmões e que nunca foram fumadores. Estes estudos, mostraram a existência de um aumento do risco, especialmente para os cônjugues de fumadores. Estes estudos demonstraram a existência de uma significância estatística e uma associação consistente, entre o

risco em contrair cancro do pulmão nos cônjugues de fumadores expostos ao fumo de tabaco inalado pelo cônjuge. O excesso do risco é da ordem dos 20% para as mulheres e de 30% para os homens, e o risco aumenta com o aumento da exposição.

Este documento apresentava como avaliação final que o acto de fumar involuntário é cancerígeno para os humanos (Grupo 1).

No entanto, nestes estudos não é atribuída uma relação directa entre o benzeno e o potencial cancerígeno do fumo do tabaco, apesar de em todos os estudos ser confirmada a presença de benzeno nesse fumo. Os métodos mais utilizados para a determinação da exposição de um indivíduo ao benzeno são através da medição da concentração de benzeno presente na respiração ou no sangue desse indivíduo. Também é comum determinar a concentração dos compostos originados na degradação do benzeno presentes na urina. No entanto, estes testes têm de ser realizados pouco tempo após a exposição, e não são muito utilizados na determinação de baixos níveis de exposição [4].

## 1.6 – LEGISLAÇÃO

### 1.6.1 – Ar ambiente

A preservação de uma boa qualidade do ar ambiente tem sido uma preocupação prioritária nos trabalhos da União Europeia (UE) desde o início dos anos 80. Com base na experiência adquirida ao longo das últimas duas décadas, a UE tem vindo a formular e a aperfeiçoar nova regulamentação, destinada a avaliar e a combater a poluição atmosférica. A anterior abordagem sectorial foi abandonada e substituída por uma estratégia coerente, baseada em medidas de gestão e de controlo harmonizadas. Além disso, afigurou-se necessário reforçar o fluxo de informação desde as autoridades responsáveis a todos os níveis (nacional, regional e local) até à Comissão Europeia.

A pedra angular desta nova estratégia é a Directiva 1996/62/CE [26] de 27 de Setembro, relativa à qualidade do ar ambiente e designada por Directiva-Quadro, por definir os princípios básicos de uma estratégia da UE relativa à qualidade do ar ambiente, com o objectivo de harmonizar os procedimentos de avaliação e de informação ao público e de preservar/melhorar a qualidade do ar ambiente. Dadas as suas características muito particulares, a Directiva-Quadro não estabelece valores normativos para qualquer poluente. São as “Directivas-Filhas (que têm como objecto os aspectos práticos: valores normativos, valores limite e limiares de alerta, técnicas de medição, requisitos de controlo) que vêm regulamentar cada poluente específico e que têm por objectivo concretizar os princípios e disposições da Directiva-Quadro.

Considerando que: i) As exigências em matéria de protecção da saúde humana, constituem uma componente das demais políticas comunitárias (artigo 152º do Tratado que institui a Comunidade Europeia); ii) O nº1 alínea p), do artigo 3º do Tratado estabelece que a acção da Comunidade implica uma contribuição para a realização de um nível elevado de protecção da saúde; iii) Nos termos do nº 5 do artigo 4º da Directiva 96/62/CE do Conselho, de 27 de Setembro de 1996, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente, o Conselho deve adoptar a legislação a que se refere o nº 1, bem como as disposições previstas nos n.º 3 e 4 do mesmo artigo; iv) O benzeno é um carcinogénico genotóxico para o ser humano, não existindo um limiar identificável abaixo do qual não haja qualquer risco para a saúde humana, o parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia, adoptaram a Directiva 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Novembro de

2000 [27], cujos objectivos referentes ao benzeno são: a) o estabelecimento de valores limite para as concentrações de benzeno<sup>3</sup>; b) a avaliação, com base em métodos e critérios comuns, das concentrações de benzeno; c) a obtenção de informações adequadas sobre as concentrações de benzeno no ar ambiente e a garantia da sua divulgação junto do público; d) a manutenção da qualidade do ar ambiente quando esta for boa, e a sua melhoria nos outros casos, no que diz respeito ao benzeno.

A Directiva 2000/69/CE, foi transposta para a ordem interna através do Decreto-Lei n.º 111/2002 de 16 de Abril [28]. Neste diploma são estabelecidos os valores limite, as margens temporárias de tolerância, os limiares de alerta, as técnicas normalizadas de medição das concentrações, os critérios para localização das estações de medição com referência aos indicadores poluentes sujeitos ao regime da gestão da qualidade do ar ambiente, bem como as normas sobre informação ao público, com vista a evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos dessas substâncias sobre a saúde humana e sobre o ambiente na sua globalidade e a preservar e a melhorar a qualidade do ar.

A Fig. 3 ilustra a hierarquia dos diplomas legais da UE em termos da qualidade do ar.

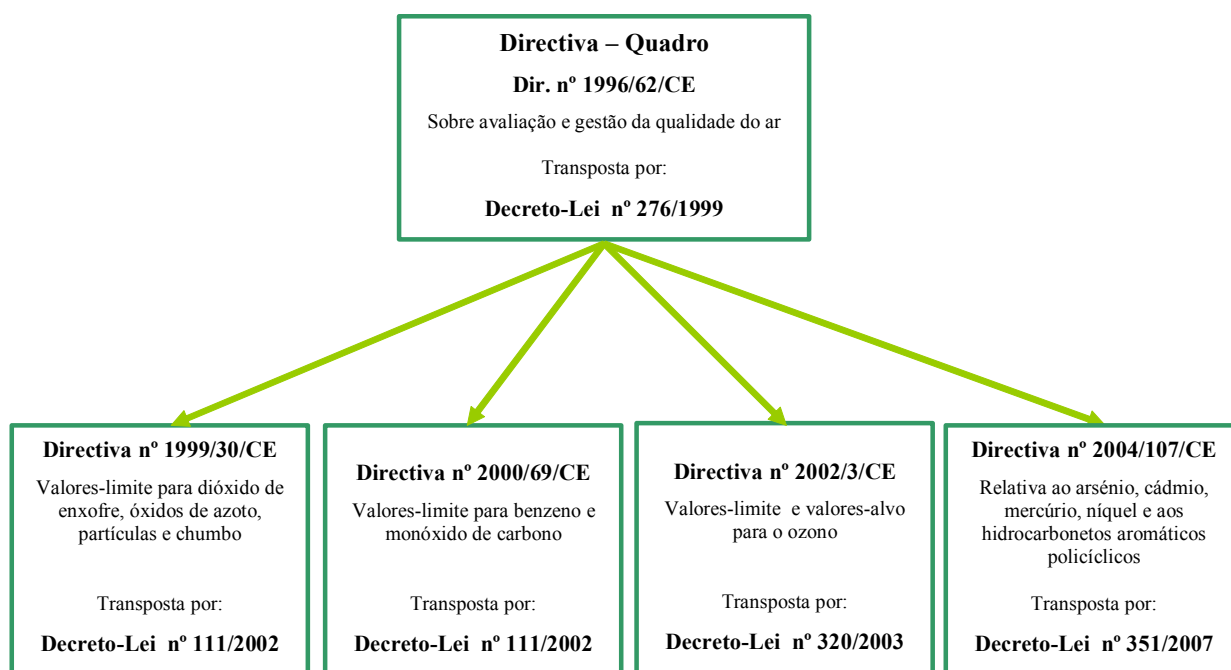


Figura 3 - Esquema do normativo legal actual sobre a qualidade do ar.

Para o benzeno, o valor limite<sup>4</sup> de média anual para protecção da saúde humana é de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sendo que a data de cumprimento é de 1 de Janeiro de 2010. A margem de tolerância é de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  à

<sup>3</sup> - Os valores limite estabelecidos na presente directiva constituem requisitos mínimos. Em conformidade com o artigo 176º do tratado, os Estados-Membros podem introduzir medidas de protecção mais rigorosas. Em especial podem ser introduzidos valores-limite mais severos para proteger a saúde dos grupos particularmente vulneráveis, tais como crianças e doentes hospitalizados. Um Estado-Membro pode exigir que os valores limite sejam alcançados antes das datas fixadas na presente directiva.

<sup>4</sup> - O valor limite será expresso em microgramas por metro cúbico normalizado à temperatura de 293K e à pressão de 101,3 kPa.

data de entrada em vigor do Decreto-Lei (DL), devendo sofrer uma redução em 1 de Janeiro de 2006 e, no final de cada período de 12 meses subsequentes de  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para atingir 0%, em 1 de Janeiro de 2010.

### 1.6.2 - Combustíveis

Quanto ao teor de benzeno nas gasolinas, este encontrava-se regulamentado pela Portaria n.º 125/89 de 18 de Fevereiro [29]. Esta portaria impunha um valor máximo de concentração de benzeno nas gasolinas sem chumbo de 5% v/v, sendo que para as gasolinas com chumbo (normal e super, ainda existentes no mercado nacional em 1989) o limite também seria de 5% v/v, no entanto, este limite só entraria em vigor a partir de 1 de Outubro de 1989.

A Directiva 98/70/CE [13] do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de Outubro de 1998, para além de proibir a comercialização da gasolina com chumbo, estabeleceu disposições relativas à qualidade das gasolinas e dos combustíveis para motores diesel, com vista à salvaguarda da saúde das pessoas e à preservação do ambiente. O principal objectivo desta Directiva foi, proibir a comercialização de gasolina com chumbo nos Estados-Membros, o mais tardar a partir de 1 de Janeiro de 2000. Esta Directiva foi transposta para o direito nacional, no que se refere ao prazo de comercialização das gasolinas com chumbo pelo Decreto-Lei n.º 189/99 de 31 de Maio [30]. Este Decreto-Lei, antecedeu a data limite de proibição da comercialização de gasolina com chumbo no mercado nacional. A partir de 1 de Julho de 1999 foi proibida a venda de gasolina com chumbo<sup>5</sup> no território nacional. No entanto, esta Directiva também apresentava parâmetros de qualidade para as gasolinas e os gasóleos a comercializar até 31 de Dezembro de 2004 e a partir de 1 de Janeiro de 2005. Esta Directiva, através do seu anexo I, fixava o teor máximo de benzeno nas gasolinas sem chumbo (95 ou 98 de octanas) a comercializar nos seus territórios até 31 de Dezembro de 2004, em 1% v/v, e um teor máximo de aromáticos de 42% v/v. Quanto aos combustíveis para motores diesel a comercializar até 31 de Dezembro de 2004, não era estabelecido limite para o benzeno, apenas era estabelecido no anexo II, limite máximo para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sendo esse valor de 11% v/v. Ficou ainda estabelecido que a partir de 1 de Janeiro de 2005 a gasolina sem chumbo comercializada tinha de verificar os parâmetros apresentados no Anexo III da Directiva, enquanto para o gasóleo tinha de verificar os parâmetros apresentados no anexo IV da mesma directiva. Esta Directiva, no que se refere às características das gasolinas e gasóleos a serem comercializados até 31 de Dezembro de 2004 e a partir de 1 de Janeiro de 2005, foi transposta pelo Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho [31] apresentando nos seus Anexos I, II, III e IV, os referidos anexos da Directiva que lhe deu origem (Anexo C).

Ainda relacionado com este assunto a Directiva 2000/71/CE de 7 de Novembro [32], transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei n.º 254/2001 de 22 de Setembro [33], apenas adaptou o progresso técnico os métodos de medição referidos nos anexos I a IV da Directiva n.º 98/70/CE, permanecendo os valores limite inalterados.

Com o objectivo de salvaguardar a saúde humana e o ambiente o Decreto-Lei n.º 54/93 de 26 de Fevereiro [34], limitou o uso e a comercialização de certas substâncias ou preparações, entre as quais se encontra o benzeno. Pelo artigo 2º ficaram proibidos o uso e a comercialização de substâncias ou

---

<sup>5</sup> No entanto, é permitida, para além da referida data, a comercialização da gasolina com chumbo existente nos postos de abastecimento de combustíveis, desde que a sua armazenagem nestes se tenha verificado até ao dia 20 de Junho de 1999.

preparações cuja concentração em benzeno seja igual ou superior a 0,1% em massa. No entanto, a proibição estabelecida no artigo 2º não se aplica:

- a) Aos combustíveis abrangidos pela Portaria n.º 125/89, de 18 de Fevereiro;
- b) Às substâncias e preparações destinadas a serem utilizadas em processos industriais que não dêem origem à emissão de benzeno em quantidade superior à prevista pela legislação em vigor;
- c) Aos resíduos definidos no Decreto-Lei n.º 488/85 de 25 de Novembro, e na Portaria n.º 374/87, de 4 de Maio.

### 1.6.3 - Tabaco

A Lei n.º 22/82 de 17 de Agosto [35], tratava-se de um dos primeiros diplomas a abordar a problemática de fumar, apresentava as bases gerais da prevenção do tabagismo. Procedeu à identificação dos locais onde era proibido fumar, bem como apresentava algumas medidas que limitavam a publicidade ao tabaco, com o objectivo de proteger os não fumadores e limitar o uso do tabaco. Foram proibidas todas as formas de publicidade ao tabaco, através de canais publicitários nacionais ou com sede em Portugal (Artigo 2º).

Por sua vez o Artigo 3º – Proibição de fumar, dizia:

- 1- Fora das áreas expressamente destinadas a fumadores, é proibido o uso do tabaco nos seguintes locais:
  - a) Em todas as unidades em que se prestam cuidados de saúde;
  - b) Nos locais destinados a menores, nomeadamente estabelecimentos de assistência infantil;
  - c) Nos estabelecimentos de ensino;
  - d) Nos recintos desportivos fechados;
  - e) Nas salas de espectáculos e outros locais de diversão e de ocupação de tempos livres em recinto fechado.

Este Decreto-Lei, no seu Artigo 4º, apresentava medidas relativamente a publicidade negativa e identificação dos teores dos compostos.

“As embalagens de cigarros destinadas ao consumidor devem conter de forma clara, em local perfeitamente visível e em caracteres que permitam fácil leitura:

- a) Mensagens que alertem o consumidor para os efeitos nocivos do tabaco e que desmotivem o consumo;
- b) Os teores de nicotina e de condensado ou alcatrão, expressos em miligramas por cigarro (cujos limites máximos serão periodicamente estabelecidos e que devem ser progressivamente diminuídos);
- c) A classificação de “baixo”, “médio” ou “alto” referenciada aos respectivos teores.”

Posteriormente, a publicação do Decreto-Lei n.º 226/83 de 27 de Maio [36], veio proceder à regulamentação da Lei 22/82 de 17 de Agosto e criar o Conselho de Prevenção do Tabagismo (Artigo 13º). Este Decreto-Lei, com as várias alterações que sofreu (DL n.º 393/88 de 8 de Novembro de 1988 [37], DL n.º 287/89 de 30 de Agosto de 1989 [38], DL n.º 200/91 de 29 de Maio de 1991 [39], DL n.º 276/92 de 12 de Dezembro de 1992 [40], DL n.º 283/98 de 17 de Setembro de

1998 [41], e DL n.º 138/03 de 28 de Junho de 2003 [42]), veio aumentar a lista de locais onde era proibido fumar (artigo 2º).

Ponto 1.

- a) Nas unidades em que se prestem cuidados de saúde, nomeadamente hospitais, clínicas, centros e casa de saúde, consultórios médicos, incluindo as respectivas salas de espera, ambulâncias, postos de socorros e outros similares e farmácias;
- b) Nos estabelecimentos de ensino, incluindo salas de aula, de estudo, de leitura ou de reuniões, bibliotecas, ginásios e refeitórios;
- c) Nos locais destinados a menores de 16 anos, nomeadamente estabelecimentos de assistência infantil, centros de ocupação de tempos livres, colónias de férias e demais unidades congêneres;
- d) Nas salas de espectáculos e outros recintos fechados congêneres;
- e) Nos recintos desportivos fechados;
- f) Nos locais de atendimento público, nos elevadores, nos museus e bibliotecas;
- g) Nas instalações do metropolitano afectas ao serviço público, designadamente nas estações terminais ou intermédias, em todos os seus acessos e estabelecimentos ou instalações contíguas.

Ponto 2. Nos locais mencionados poderá ser permitido o uso do tabaco em áreas expressamente destinadas a fumadores, as quais não deverão incluir zonas a que tenham comunmente acesso pessoas doentes, menores de 16 anos, mulheres grávidas ou que amamentem e desportistas.

Ponto 3. É permitido estabelecer a proibição de fumar:

- a) Nos restaurantes, nas áreas que, por determinação da gerência estejam reservadas a não fumadores, sinalizadas nos termos do Artigo 4.º;
- b) Nos locais de trabalho, na medida em que a exigência de defesa dos não fumadores torne viável a proibição de fumar, designadamente pela existência de espaços alternativos disponíveis.

No Artigo 3.º era apresentada a proibição de fumar nos meios de transporte rodoviário, ferroviário e fluviais, bem como eram apresentadas as condições a cumprir pelos transportes para disporem de áreas onde era permitido fumar. O Artigo 4.º apresentava as características dos dísticos a usar, na identificação dos locais onde era permitido ou interdito (ou condicionado) fumar. As infracções ao disposto nos artigos 2º a 4º, constituíam contra-ordenações e eram puníveis com uma coima de 1000\$ a 100000\$ .

A Portaria n.º 821/91, de 12 de Agosto [43], regulamentava o Decreto-Lei 200/91 de 29 de Maio e pretendia assim complementar aquele Decreto-Lei de modo a permitir a completa transposição da Directiva n.º 89/622/CEE, do Conselho [44], relativa à rotulagem dos produtos de tabaco. Transpunha também a Directiva n.º 90/239/CEE [45], do Conselho, que estabelecia o teor máximo de alcatrão nos cigarros. Esta Portaria estabelecia as advertências que os produtos do tabaco devem apresentar. O ponto 2.1 dizia o seguinte: Todas as embalagens de produtos do tabaco devem apresentar, na superfície mais visível, em língua portuguesa, a advertência geral: “Prejudica gravemente a saúde”.

E no ponto 3.1 apresentava as frases a colocar na outra grande superfície das embalagens, como advertências específicas:

Fumar provoca o cancro.

Fumar provoca doenças cardiovasculares.

Fumar provoca doenças mortais.

Proteja as crianças; não as obrigue a respirar o seu fumo.



Fumar pode matar.  
Os fumadores morrem prematuramente.

Por sua vez no ponto 4 eram apresentados os limites do teor de alcatrão dos cigarros comercializados em território nacional:

- a) 20 mg por cigarro até 31 de Dezembro de 1992;
- b) 15 mg por cigarro a partir de 31 de Dezembro de 1992;
- c) 12 mg por cigarro a partir de 31 de Dezembro de 1997.

E no ponto 5 o teor de nicotina por cigarro a comercializar em território nacional (valor que não podia ser excedido):

- a) 1,5 mg até 31 de Dezembro de 1992;
- b) 1,3 mg a partir de 31 de Dezembro de 1992.

Esta matéria veio a sofrer novo impulso legislativo ao nível da União Europeia com a adopção da Directiva n.º 2001/37/CE [46], do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Junho, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros no que respeita ao fabrico, à apresentação e à venda de produtos do tabaco, a qual foi transposta pelo Decreto-Lei n.º 25/2003, de 4 de Fevereiro [47]. O Decreto-Lei n.º 25/2003 não só transpunha a Directiva n.º 2001/37/CE, alterava o Decreto-Lei n.º 226/83 de 27 de Maio e abarcava no seu seio o conteúdo da Portaria n.º 821/91, de 12 de Agosto. Com o presente diploma procedeu-se assim à harmonização ao nível comunitário da fixação de teores máximos de alcatrão, nicotina e monóxido de carbono nos cigarros, das advertências relativas à saúde e de outras indicações que deviam constar das unidades de embalagem dos produtos do tabaco. Nesse mesmo espírito, eram ainda estabelecidas limitações à utilização nas embalagens dos produtos do tabaco de certas indicações como “baixo teor de alcatrão”, “light”, “ultra-light”, “mild”, designações, marcas, imagens e símbolos figurativos, ou outros, que podiam induzir o consumidor no erro de que esses produtos são menos nocivos e levar a alterações no consumo (Artigo 7º). Assim, por razões de protecção da saúde dos consumidores e de modo a não facilitar o consumo de tabaco pelos jovens, era proibida a venda de unidades de embalagem de cigarros inferiores a 20 unidades (Artigo 5º), bem como a proibição de venda de produtos de tabaco através de máquinas automáticas em locais onde o seu consumo já era proibido (Artigo 9º), nomeadamente:

- a) Estabelecimentos de saúde;
- b) Estabelecimentos de ensino;
- c) Serviços de Administração Pública;
- d) Museus e bibliotecas;
- e) Recintos desportivos.

Este Decreto-Lei no Artigo 2º, procedia a uma revisão para baixo, nos limites dos teores de alcatrão, nicotina, e apresentava o limite para o teor de monóxido de carbono, sendo os novos limites:

- a) 10 mg por cigarro, para o alcatrão;
- b) 1 mg por cigarro, para a nicotina;
- c) 10 mg por cigarro, para o monóxido de carbono.

E no Artigo 4º, eram apresentadas novas frases, a usar como advertências gerais:

## a) Advertências gerais:

“Fumar mata”

“Fumar prejudica gravemente a sua saúde e a dos que o rodeiam”

## b) E como advertência complementar:

Os fumadores morrem prematuramente.

Fumar bloqueia as artérias e provoca ataques cardíacos e enfartes.

Fumar provoca o cancro pulmonar mortal.

Se está grávida: fumar prejudica a saúde do seu filho.

Proteja as crianças: não as obrigue a respirar o seu fumo.

O seu médico ou o seu farmacêutico podem ajudá-lo a deixar de fumar.

Fumar causa elevada dependência. Não comece a fumar.

Deixar de fumar reduz os riscos de doenças cardiovasculares e pulmonares mortais.

Fumar pode provocar morte lenta e dolorosa.

Para o ajudar a deixar de fumar, consulte o seu médico ou contacte o seu farmacêutico.

Fumar pode reduzir o fluxo de sangue e provoca impotência.

Fumar provoca o envelhecimento da pele.

Fumar pode prejudicar o esperma e reduz a fertilidade.

O fumo contém benzeno, nitrosaminas, formaldeído e cianeto de hidrogénio.

O Decreto-Lei n.º 76/2005, de 4 de Abril [48], veio alterar o Decreto-Lei n.º 25/2003, de 4 de Fevereiro em consonância com os objectivos estratégicos inscritos no Plano Nacional de Saúde e que visam consolidar as acções de prevenção do tabagismo, nomeadamente prevenindo o consumo do tabaco nos jovens. Desta forma, passou a ser proibida a venda de produtos de tabaco a menores com idade inferior a 16 anos, a comprovar, quando necessário, por qualquer documento identificativo com fotografia (Artigo 9º). E sem prejuízo do disposto no anteriormente, era proibida a venda de produtos de tabaco através de máquinas de venda automática, sempre que o controlo relativo ao seu acesso por menores de 16 anos não seja exequível por parte das entidades proprietárias das mesmas ou de quem detenha a direcção efectiva do espaço em que o equipamento se encontra instalado.

O diploma publicado mais recentemente neste tema é a Lei n.º 37/2007 de 14 de Agosto [49]. O princípio geral deste diploma é que visa estabelecer limitações ao consumo de tabaco em recintos fechados destinados a utilização colectiva, e em locais frequentados por menores, aprovando normas de forma a garantir a protecção da exposição involuntária ao fumo do tabaco, e medidas de redução da procura relacionadas com a dependência e a cessação do seu consumo. No seu Artigo 4º é apresentada uma lista de locais onde é proibido fumar, sendo esta mais abrangente do que as publicadas em legislação anterior, e mais direccionada para evitar a exposição involuntária ao fumo do tabaco. Sendo depois apresentadas (Artigo 5º) as condições a cumprir, para ser permitido fumar.

Para além dos locais já identificados em legislação anterior, passa a ser proibido fumar:

- a) Nos locais onde esteja, instalados órgãos de soberania, serviços e organismos da Administração Pública e pessoas colectivas públicas;
- b) Nos locais de trabalho;
- c) Nos lares e outras instituições que acolham pessoas idosas ou com deficiência ou incapacidades;
- d) Nos centros de formação profissional;
- e) Nos recintos de diversão e recintos destinados a espectáculos de natureza não artística;

- f) Nos recintos de feiras e exposições;
- g) Nos conjuntos e grandes superfícies comerciais e nos estabelecimentos comerciais de venda ao público;
- h) Nos estabelecimentos hoteleiros e outros empreendimentos turísticos onde sejam prestados serviços de alojamento;
- i) Nos estabelecimentos de restauração ou de bebidas, incluindo os que possuam salas ou espaços destinados a dança;
- j) Nas cantinas, nos refeitórios e nos bares de entidades públicas e privadas destinadas exclusivamente ao respectivo pessoal;
- l) Nas áreas de serviço e postos de abastecimento de combustíveis;
- m) Nos aeroportos, nas estações ferroviárias, nas estações rodoviárias de passageiros e nas gares marítimas e fluviais;
- n) Nos parques de estacionamento cobertos;
- o) Nas cabines telefónicas fechadas;
- p) Nos recintos fechados das redes de levantamento automático de dinheiro;
- q) Em qualquer outro lugar onde, por determinação da gerência ou de outra legislação aplicável, designadamente em matéria de prevenção de riscos ocupacionais, se proíba fumar.

No Artigo 5º são apresentadas as excepções, que são de especial atenção de 3 tipos:

Pode ser permitido fumar em áreas expressamente previstas para o efeito desde que obedeçam aos seguintes requisitos:

- a) Estejam devidamente sinalizadas, com afixação de dísticos em locais visíveis, nos termos do disposto no artigo 6.º;
- b) Sejam separadas fisicamente das restantes instalações, ou disponham de dispositivo de ventilação, ou qualquer outro, desde que autónomo, que evite que o fumo se espalhe às áreas contíguas;
- c) Seja garantida a ventilação directa para o exterior através de sistema de extracção de ar que proteja dos efeitos do fumo os trabalhadores e os clientes não fumadores.

Nos estabelecimentos de restauração ou de bebidas, incluindo os que possuam salas ou espaços destinados a dança, com área destinada ao público inferior a 100 m<sup>2</sup>, o proprietário pode optar por estabelecer a permissão de fumar desde que obedeça aos requisitos mencionados anteriormente. Nos estabelecimentos de restauração ou de bebidas, incluindo os que possuam salas ou espaços destinados a dança, com área destinada ao público igual ou superior a 100 m<sup>2</sup> podem ser criadas áreas para fumadores até um máximo de 30% do total respectivo, ou espaço fisicamente separado não superior a 40% do total respectivo desde que obedeçam aos requisitos mencionados no nº anterior. A interdição ou o condicionamento de fumar bem como a permissão de fumar, devem ser assinaladas pelas respectivas entidades competentes mediante a afixação de dísticos de acordo com o Artigo 6º (dísticos iguais aos já apresentados no DL n.º 226/83 de 27 de Maio). Nos casos dos estabelecimentos de restauração ou de bebidas, incluindo os que possuam salas ou espaços destinados a dança, e dos estabelecimentos hoteleiros e outros empreendimentos turísticos onde sejam prestados serviços de alojamento, estes dísticos devem ser afixados de forma a serem visíveis a partir do exterior dos estabelecimentos. O cumprimento do disposto nos Artigos 4ª a 6ª (Proibição de Fumar em determinados locais, Excepções e Sinalização) deve ser assegurado pelas entidades públicas ou privadas que tenham a seu cargo os locais a que se refere a presente lei. Sempre que se verifiquem infracções ao disposto nos Artigos 4º a 6º, as entidades referidas anteriormente devem determinar aos fumadores que se abstenham de fumar e, caso estes não cumpram, chamar as autoridades administrativas ou policiais, as quais devem lavrar o respectivo auto de notícia. Todos os

utentes dos locais anteriormente referidos têm o direito de exigir o cumprimento do disposto nos Artigos 4º a 6º. Os teores máximos de alcatrão, nicotina e monóxido de carbono não sofreram alteração, desde a sua publicação no DL n.º 25/2003, de 4 de Fevereiro. As advertências gerais também não, nem as advertências complementares, nem as normas de rotulagem e embalagem dos maços de cigarros. A venda de produtos de tabaco também ficou mais restringida. Assim a idade mínima permitida para se poder vender produtos de tabaco (nomeadamente através de máquinas automáticas) passa a ser os 18 anos. A venda é proibida através de meios de televenda, a preços promocionais ou a preço reduzido, e poderá ser proibido a venda de produtos de tabaco a preço mínimo de referência por emissão de portaria conjunta dos Ministérios das Finanças e da Saúde.

A Lei n.º 37/2007 de 14 de Agosto entrou em vigor em 1 de Janeiro de 2008

## 2 – ESTUDO BIBLIOMÉTRICO DO BENZENO

Neste capítulo pretende-se fazer uma revisão dos trabalhos publicados que estudam a presença de benzeno no ar ambiente. Procedeu-se a uma análise cronológica de forma a dar uma perspectiva da evolução do problema.

Bono et al. [9], para determinarem a presença e os riscos de saúde a que a população de Turim se encontrava exposta efectuaram medições da concentração de benzeno (do tolueno, e dos xilenos) nesta cidade durante 10 anos. A cidade de Turim é a capital da região de Piemonte, com cerca de 1 milhão de habitantes. O local escolhido foi a rua Lagrange, que se apresenta como um “desfiladeiro” urbano situado no centro da cidade. O estudo decorreu durante dois períodos (de Outubro 1989 a Janeiro de 1993 e de Maio de 1994 a Julho de 1998). Durante estes períodos as emissões de benzeno na rua Lagrange foram condicionadas por medidas locais (i) e nacionais (ii), que foram impostas, para reduzir o tráfego automóvel e a poluição atmosférica, respectivamente: i) Até aos anos 90, a rua Lagrange estava sujeita a uma poluição severa devido ao intenso tráfego automóvel. Por este motivo a partir de 26 de Fevereiro de 1990, foi instituída na área uma Zona de Tráfego Limitado que incluía a rua Lagrange. Posteriormente, a partir de 16 Agosto de 1994, novas alterações à circulação do trânsito foram impostas: a criação de locais para estacionamento (parquímetros) e a imposição de sentido único com uma faixa para transportes públicos no sentido contrário, ii) A nível nacional foram criadas novas leis, com o objectivo de prevenir a poluição atmosférica com benzeno e aumentar a qualidade do ar nas áreas urbanas com uma população superior a 150.000 habitantes. Num dos diplomas, era imposto para estas cidades, a partir de 1 de Janeiro de 1996 até 31 de Dezembro de 1998, uma média anual de benzeno igual a 4,65 ppbv ( $15,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e a partir de 1 de Janeiro de 1999 um limite de 3,1 ppbv ( $10,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Num outro diploma, era imposto a partir de 1 de Julho de 1999 um teor máximo em benzeno na gasolina de 1% (em volume) e o teor máximo em hidrocarbonetos aromáticos de 40% (em volume).

Várias medidas foram tomadas em Itália para alcançar estes objectivos: restrições ao tráfego, comercialização de carros novos com catalisador, reformulação da gasolina, colocação de dispositivos de extracção dos vapores nas bombas de gasolina nos postos de abastecimento, etc. Quanto a esta última medida, a própria Lei n. 413 de Itália, impunha que todos os postos de abastecimento novos deviam estar equipados com dispositivos de extracção de vapores, e que a partir de 1 de Julho de 2000, todas as bombas deveriam cumprir este requisito.

O objectivo do estudo de Bono foi, verificar na rua Lagrange os efeitos das medidas locais para redução do tráfego automóvel no centro de Turim e verificar na mesma rua, a eficácia das leis Italianas específicas para reduzir as emissões de hidrocarbonetos aromáticos dos veículos automóveis.

A amostragem foi realizada a 1,5 metros acima do solo e a 2,0 m da curva, usando uma bomba de membrana (fluxo de ar = 1 L/min), um medidor de caudal e cartuchos de carvão activado granulado (GAC). A análise foi realizada por cromatografia gasosa (GC) com um detector de ionização de chama (FID). A curva de calibração para a gama de concentrações esperadas foi preparada com quantidades conhecidas de benzeno em dissulfureto de Carbono ( $\text{CS}_2$ ) ultrapuro (o intervalo de concentrações abrangeu de 2,2 a  $70,4 \mu\text{g}/\text{mL}$ ).

Este estudo revelou que a concentração de benzeno na atmosfera diminuiu de intensidade ao longo dos anos (Fig. 4).

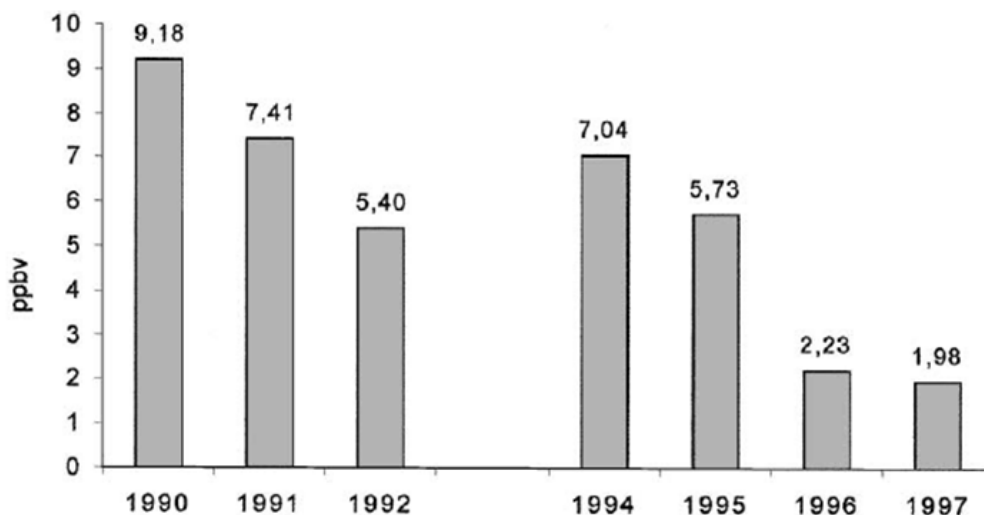


Figura 4 – Média anual das concentrações de benzeno no ar ambiente ao longo do tempo [9].

Esta tendência apesar de não ser homogênea nem constante, encontrava-se directamente relacionada no tempo, com os esforços realizados para reduzir os níveis de benzeno na atmosfera e com a redução do teor de benzeno nos combustíveis fornecidos pelas empresas petrolíferas. A concentração média de benzeno variou de 9,2 ppbv ( $29,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em 1990 até 2,0 ppbv ( $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em 1997. Da mesma forma a concentração de benzeno apresenta uma elevada concentração durante o Inverno, o que prova a sua natureza de poluente primário. Este comportamento depende exclusivamente da menor taxa de mistura na atmosfera durante os meses frios o que aumenta a concentração deste poluente nas camadas mais baixas da atmosfera. Esta variação sazonal não pode ser atribuída nem ao volume de tráfego nem aos teores de benzeno nos combustíveis. Uma subdivisão dos níveis de contaminação de benzeno durante os períodos de “Inverno” (Outubro a Março) e de “Verão” (Abril a Setembro) são apresentados na Fig. 5.

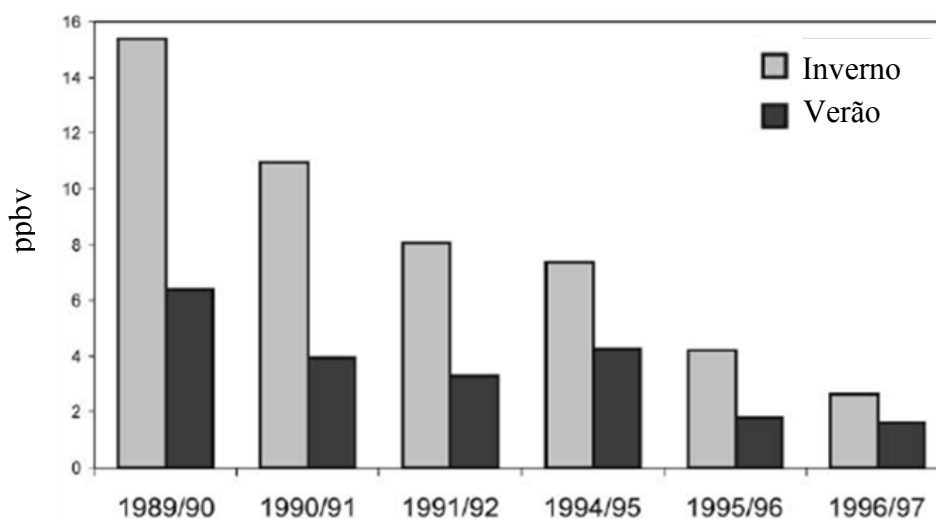


Figura 5 - Média diária de benzeno na rua Lagrange agrupada por estação [9].

Os resultados obtidos na rua Lagrange demonstraram a ocorrência de uma diminuição dos níveis de benzeno na atmosfera, atingindo-se em 1997 valores de  $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que são quase metade dos  $10,0$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  que seriam impostos por lei a partir de 1 de Janeiro de 1999 como nível máximo. Atendendo a que o futuro nível de benzeno na atmosfera era de  $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , que seria imposto pela Comunidade Europeia a partir de 2001, estes resultados demonstraram que a cidade de Turim estava quase a atingir limites aceitáveis.

Em detalhe, considerando que a principal fonte de benzeno na atmosfera (70% a 93%) era a produção, distribuição e uso de combustíveis fósseis por veículos automóveis, o decréscimo durante este período dos níveis de benzeno pôde ser atribuído aos seguintes acontecimentos: i) aumento do número de automóveis com catalisador em circulação nos últimos 10 anos (por dedução da variação na percentagem de gasolina sem chumbo vendida em Itália - 3% em 1991 e 37,4% em 1997); ii) aumento da eficiência do uso dos combustíveis nos veículos, como é demonstrado pela redução dos níveis de CO na atmosfera; iii) redução da percentagem de benzeno nos combustíveis em Itália, de 3,7% em 1989 para os actuais 1%; iv) redução do tráfego de veículos no centro de Turim e na rua Lagrange em particular.

Um outro estudo foi realizado por Brocco e al [6], durante 1992-1993 em Roma, no qual foram medidas as concentrações de alguns hidrocarbonetos aromáticos na atmosfera desta cidade. Os hidrocarbonetos sujeitos a estudo foram o benzeno, tolueno, e os xilenos, cujas concentrações foram medidas por duas técnicas: GC-FID e espectrometria de absorção óptica diferencial (DOAS). Restringiremos a abordagem ao benzeno, por ser o composto em estudo.

Como já foi referido, os compostos aromáticos representam uma fracção significativa da gasolina e de outros combustíveis, bem como dos gases de escape dos veículos automóveis. Benzeno, tolueno e xilenos são os compostos mais abundantes entre os compostos orgânicos voláteis. Medições efectuadas em diferentes cidades mostram que os compostos aromáticos representam 20 a 40% do total dos hidrocarbonetos não metânicos. A principal fonte antropogénica de hidrocarbonetos aromáticos inclui a queima dos combustíveis e a evaporação dos combustíveis e solventes. As emissões dos veículos automóveis constituem a principal fonte de hidrocarbonetos nas áreas urbanas. O teor de hidrocarbonetos nas emissões dos veículos automóveis apresenta uma grande variedade de valores e depende de vários factores: idade, velocidade, temperatura e desenho do motor, bem como do controle de combustível, condições de combustão, modo de condução e variações do tipo de combustível.

O sistema DOAS foi instalado na estação de monitorização do ISPESL/CNR<sup>1</sup>, localizada no edifício do ISPESL (Santa Maria Maggiore) a cerca de 10 metros do nível do solo. Este local de Roma caracteriza-se por apresentar uma densidade de tráfego elevada. Por sua vez o analisador de COV's foi instalado na estação de monitorização Provincia di Roma/CNR localizada no edifício Valentini no centro histórico de Roma e a cerca de 1 km do ISPESL. A amostragem dos hidrocarbonetos envolve adsorção em Tenax®, seguida de dessorção térmica e análise por GC-FID.

Os resultados obtidos permitiram verificar que o benzeno se apresenta com uma concentração média diária de  $35,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e uma percentagem média de 12,6% da fracção aromática. A concentração de benzeno atmosférico variava ao longo do dia, sendo que as concentrações máximas eram encontradas durante a manhã cedo e ao fim da tarde. Este tipo de perfil, sugere que a principal fonte de hidrocarbonetos aromáticos na área urbana de Roma, eram as emissões provenientes dos veículos automóveis.

---

<sup>1</sup> ISPESL – Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro  
CNR – Consiglio Nazionale delle Ricerche

Por sua vez, pelo método DOAS obtiveram-se valores médios de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente em 1992 e 1993. Também foi detectado que a concentração de benzeno varia ao longo do ano, aumentando no período de Inverno atingindo valores superiores a  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e diminuindo nos períodos de Verão devido ao aumento da mistura gasosa atmosférica e à redução das emissões. A remoção do benzeno atmosférico devido a reacção química especialmente pelos radicais OH é importante durante o período de Verão. A velocidade de reacção (a 298K) foi determinada para o benzeno como  $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A remoção por ataque do ozono ou fotólise está estimado como sendo menor do que 1% da remoção devido aos radicais OH.

Com este estudo ficou claro que era necessária uma acentuada diminuição das emissões de benzeno dos veículos automóveis. Este objectivo poderia ser alcançado através de uma redução drástica da percentagem de benzeno nos combustíveis e com um aumento do número de veículos equipados com sistemas adequados de retenção das emissões de compostos orgânicos voláteis.

De forma a avaliar quais as principais fontes que contribuem para a exposição individual ao benzeno, Edwards R.D. e Jantuen M.J. [50] conduziram um estudo em Helsínquia entre o Outono de 1996 e o Inverno de 1997 tendo por base uma amostra de população.

Helsínquia está localizada no Golfo da Finlândia, e as fontes de poluição são reduzidas. A maioria dos edifícios da cidade tem aquecimento no Inverno fornecido por instalações de cogeração, através de rede municipal de distribuição de água quente. Logo nas casas particulares não se encontram caldeiras nem outros dispositivos de aquecimento a combustíveis fósseis. Para além disso são poucas as casas com garagem anexas e devido ao relativo baixo custo da electricidade, os fogões são quase exclusivamente eléctricos. Logo, muito das principais fontes de benzeno no ar interior anteriormente identificadas em outros estudos estão ausentes e isso permite estudar com melhor conhecimento as fontes de menor importância. Neste estudo foi considerado a contribuição do local de trabalho, os níveis de benzeno no interior e no exterior das residências para a exposição individual, e foi ainda examinado o impacto de fumar.

Foram seleccionados 201 adultos entre os 25 e 55 anos de idade cujas actividades foram monitorizadas durante 48 horas incluindo a sua exposição individual e as concentrações nos microambientes que frequentaram. Foi também elaborado um questionário em que se registavam as actividades diárias durante o período de 48 horas. O questionário recolhia informações sobre o comportamento dos participantes, características das residências, locais de trabalho, incluindo os materiais de construção, tipos de fogões e aquecimento utilizados, exposição ao fumo do tabaco, tipo de produtos comerciais utilizados, tipo de edifício, ventilação, volume de tráfego, localização da habitação e tipo de vizinhança. Relativamente à exposição ao fumo de tabaco foram considerados os participantes que reportaram estar em contacto com o fumo de tabaco em algum microambiente, os fumadores activos, os participantes cujos acompanhantes eram fumadores e ainda aqueles que trabalham com colegas que fumavam no local de trabalho.

As amostras foram recolhidas de acordo com um programa previamente definido no qual 3 participantes eram monitorizados de 2ª a 4ª feira e outros 3 entre 4ª e 6ª feira. Durante o período de férias (e semanas de Dezembro/Janeiro e em Julho) foram efectuadas um menor número de amostras. Foram também recolhidas amostras no interior e exterior das residências, e nos locais de trabalho desde que os participantes permanecessem nestes microambientes durante as 48 horas de amostragem. Adicionalmente cada participante era acompanhado durante todo o período de amostragem por um dispositivo de amostragem de COV's para determinar a exposição individual.



Dos 201 participantes conseguiram obter dados de 183 participantes dos quais 111 nunca estiveram expostos a ambientes de fumo de tabaco. Os restantes não foram considerados devido à impossibilidade de amostragem em locais de trabalho, nos exteriores das habitações, outros porque as medições não foram obtidas com sucesso ou com qualidade suficiente.

Tanto as amostragens de exposição individual como as amostragem do ar ambiente foram realizadas utilizando tubos adsorventes de Tenax® e as análises realizadas por GC-FID e detector de espectroscopia de massa (MS). Os COV's foram identificados no MS através de uma biblioteca de dados, enquanto os picos no cromatograma eram identificados com base no tempo de retenção de padrões das substâncias de elevada pureza.

Na Tab. 9 são apresentados a média, o desvio padrão (d.p.) e a mediana, das concentrações de benzeno medidas em cada microambiente para fumadores e não fumadores. As concentrações ou exposição individual ao benzeno era superior nas residências e locais de trabalho onde está presente o fumo de tabaco, diminuindo nos outros casos. A média para a concentração de benzeno no ambiente interior era superior aos valores obtidos no exterior.

Tabela 9 - Concentração de benzeno ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) medido em cada microambiente e relação com o fumo de tabaco, adaptado de [50].

Microambiente	Fumo de Tabaco	nº amostras	C <sub>méd.</sub>	Mediana	d.p
Exterior	----	156	1,66	1,51	1,11
Interior	Presente	14	3,52	3,14	1,51
	Ausente	167	2,12	1,87	1,93
Exposição Individual	Fumador activo	46	5,09	3,08	10,04
	Fumador passivo	26	4,03	2,89	3,26
	Não fumador	111	2,55	2,47	1,62
Local de trabalho	Presente	9	2,92	3,58	1,96
	Ausente	8	2,50	2,13	1,49

No entanto, os valores médios escondem um pouco a realidade, se atendermos às diversas estações do ano. Assim, durante o Inverno as concentrações exteriores eram consideravelmente inferiores às concentrações interiores, sendo que a exposição individual seguia de próximo os valores das concentrações interiores. No Verão, as concentrações exteriores eram muito próximas das concentrações interiores. Ainda no Verão as concentrações exteriores variavam numa gama muito grande comparativamente com o Inverno. Já a exposição individual apresentava uma distribuição diferente das concentrações interiores para valores superiores às verificadas nos interiores.

Os valores médios para não fumadores seguiram a seguinte tendência decrescente: exposição individual, local de trabalho, interior e exterior.

Para os indivíduos expostos ao fumo do tabaco e para os fumadores, a influência do fumo do tabaco fazia-se sentir e a distribuição já era diferentes. Para os fumadores passivos os valores médios seguiam a seguinte tendência decrescente: ambientes interiores, exposição individual e ambientes exteriores. Para os fumadores os níveis de benzeno decresciam de: ambientes interiores e exposição individual, local de trabalho, ambientes exteriores.

Neste caso, o facto de os indivíduos estarem em local com fumo alternando com locais sem fumo, fazia diminuir o valor de exposição individual.

A mudança de perfil de concentrações no ar ambiente entre Inverno e Verão reflectia as condições e os comportamentos de viver nas latitudes elevadas. A Tab. 10 mostra o tempo que os participantes neste estudo permaneciam com as janelas abertas durante as diferentes estações do ano.

Tabela 10 - Número de horas que as janelas permanecem abertas durante o período de 48 h de amostragem nas casas dos participantes não fumadores [50].

<b>ESTAÇÃO</b>	<b>nº amostras</b>	<b>mediana (h)</b>	<b>Min. (h)</b>	<b>Máx. (h)</b>	<b>d.p. (h)</b>
Inverno	32	0,6	0,0	48,0	8,6
Primavera	35	0,5	0,0	48,0	12,9
Verão	29	48,0	0,0	48,0	18,1
Outono	23	4,0	0,0	48,0	19,2
Total	119	3,5	0,0	48,0	19,0

Durante o Inverno as janelas permaneciam abertas durante pequenos períodos, sendo triplas de grandes espessuras entre a portada interior e exterior e as portas são duplas para melhorar o isolamento. O arejamento e ventilação era por isso reduzido durante este período quando comparado com o Verão onde as janelas permaneciam constantemente abertas. Desta forma é natural que as concentrações no interior fossem superiores às no exterior pois qualquer fonte no interior por mais pequena, contribuía para um incremento nas concentrações, enquanto as concentrações no exterior não eram significativamente diferentes. Em contraste, durante o Verão a abertura das janelas permitia a ventilação das casas, resultando na similaridade das concentrações interiores e exteriores, uma vez que as fontes internas eram rapidamente diluídas pelo ar exterior. Os valores de exposição individual durante o Inverno seguiam de perto os valores verificados para as concentrações interiores uma vez que se passava imenso tempo em ambientes fechados, no entanto, no Verão as pessoas passavam mais tempo no exterior e os valores de exposição individual diferem assim dos padrões das concentrações interiores.

Os valores médios de exposição individual para fumadores, fumadores passivos e não fumadores eram semelhantes no Verão, sendo significativamente diferentes no Inverno, onde os fumadores apresentavam os maiores valores de exposição seguidos dos fumadores passivos e por último os não fumadores.

O fumo do tabaco era a principal contribuição para a exposição individual e para as concentrações interiores no caso de fumadores e fumadores passivos, já para os não fumadores a

concentração de benzeno nos ambientes no interior das residências era o factor principal. Seguidamente aparece o uso de veículos automóveis.

Desta forma foram apresentadas as seguintes conclusões: i) quando presente, o fumo de tabaco domina as exposições ao benzeno na população adulta de Helsínquia.

Para os participantes não expostos ao fumo do tabaco: i) as concentrações de benzeno no interior das habitações dominam a exposição individual, seguida pelo tempo gasto no veículo, o tempo gasto no interior de casa, as concentrações de benzeno interior dos locais de trabalho; ii) relações entre as concentrações em microambientes interiores e exteriores e a exposição individual mostraram grandes variações entre estações, devido aos padrões de ventilação das casas; iii) as actividades relacionadas com uso de veículos estão associadas com elevados níveis de benzeno nas medições individuais e em ambientes interiores; iv) a baixa exposição por se viver em áreas de baixo tráfego, é eliminada pela exposição associada ao maior tempo gasto nas deslocações.

Kostas A. Kourtidis et al. [51], realizaram em 1997 um estudo sobre poluição na rua Tsimiski em Thessaloniki, uma rua estreita situada no centro da segunda maior cidade da Grécia (0,8 milhões de habitantes). O benzeno foi um dos poluentes estudados (os restantes foram o tolueno, dióxido de enxofre, ozono, e o dióxido de azoto) devido a ser um conhecido cancerígeno e porque a exposição a elevados níveis deste poluente representa um risco considerável para a saúde. Os objectivos deste trabalho eram investigar a poluição numa rua estreita, a sua variação e dependência com a velocidade e direcção do vento e o volume de tráfego.

A principal fonte de benzeno nas ruas da cidade eram as emissões do tráfego. No entanto, as emissões de benzeno dependem do teor de benzeno no combustível, do tipo de motor e do facto do veículo estar equipado ou não com catalisador. Na maioria das cidades gregas uma parte substancial do tráfego circula por ruas estreitas, onde a maior parte da população vive e trabalha. A geometria das ruas favorece a acumulação dos poluentes primários. A rua Tsimiski é uma rua principal da cidade, apresentava um rácio altura de prédios/largura da rua de 1,5 (altura dos edifícios 30 metros, largura 20 metros) era uma rua com 4 faixas de rodagem mas todas no mesmo sentido uma das quais era reservada para autocarros durante o período das 6:30 às 20:30. O pico do tráfego era de cerca de 3700 veículos hora, enquanto nos passeios circulavam muitas pessoas a pé devido a existência de muitas lojas e de outras actividades que ali tomavam lugar. Apesar de não existirem estações de monitorização da qualidade do ar em nenhuma rua da cidade, eram esperados níveis de poluentes mais elevados ali, do que em outras cidades. Ainda mais, na Grécia a composição da frota dos veículos apresentava uma composição de 60% de veículos equipados com catalisador e 40% de veículos convencionais. Era de esperar, que à medida que ocorra a transição da frota de veículos automóveis convencionais para veículos equipados com catalisador, as concentrações de benzeno comecem a diminuir.

Os dados foram recolhidos durante alguns meses, utilizando DOAS. Nesta montagem a radiação emitida por um emissor (uma lâmpada de xénon a alta pressão de 150 W) é captada por um sistema de captação e conduzida através de uma fibra óptica até um espectrómetro. No espectrómetro uma grade de difracção decompõe a radiação nos vários comprimentos de onda na região do ultravioleta/visível (UV/VIS). A radiação refractada é projectada num fotomultiplicador, o qual converte a radiação num sinal digital que será interpretado por um computador. A lâmpada de xénon do emissor estava instalada no 3º andar de um edifício de 11 metros de altura, enquanto o receptor estava instalado no 4º andar de outro edifício existente no outro lado da rua, a uma altura de 16 metros, pelo que a altura média acima da rua era de  $13,5 \pm 2,5$  metros.

Por sua vez as medições da velocidade do vento eram realizadas no Laboratory of Meteorology and Climatology, que estava situado perto do centro da cidade e a 600 metros do local de medição dos poluentes. A estação tinha cerca de 70 anos de registos e era considerada muito representativa das velocidades do vento na área da cidade. A altura do sistema de medição era de 11 metros acima do nível do solo sem interferências de edifícios próximos

As medições efectuadas de Janeiro a Julho apresentaram um valor médio de benzeno de 6 ppb ( $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), o que comparando com o valor limite da UE ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) era evidente que seriam necessárias drásticas reduções no valor das emissões. É de salientar que as concentrações de benzeno ao nível do solo (1 a 2 metros) ainda podiam ser mais elevadas como se verificava com outro poluente em estudo. No entanto, e a partir de 1 de Janeiro de 2000 o teor de benzeno na gasolina baixou, o que certamente contribuiu para uma diferença nos valores obtidos.

O estudo permitiu ainda verificar que nos períodos de Inverno as concentrações de benzeno eram superiores às do Verão atingindo o rácio o valor de 2,5. Isto porque as emissões ao nível do solo eram misturadas com o ar provenientes de camadas superiores, ora este ar era composto por ar fresco, emissões recentes e emissões antigas. No entanto, no Verão as emissões antigas já reagiram fotoquimicamente e agora eram principalmente constituídas por poluentes secundários e não primários, pelo que iriam contribuir para a diluição dos compostos primários emitidos ao nível do solo. A concentração de benzeno decresce com o aumento da velocidade do vento como resultado de uma melhor ventilação da rua.

Skov et al. [21], num estudo realizado em Copenhaga, apresentavam como principal fonte de benzeno atmosférico, as emissões provenientes dos veículos automóveis alimentados a combustíveis fósseis. Na Dinamarca em 1994, a gasolina continha cerca de 3,5% de benzeno, sendo que este valor veio a diminuir até atingir os 2 a 1% no Verão de 1998. Nas cidades europeias a concentração de benzeno na atmosfera varia de poucos  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a cerca de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nos locais que apresentam um maior volume de tráfego. Esta concentração é cerca de 5 vezes menor nos arredores das áreas urbanas. Apesar do potencial de toxicidade que o benzeno apresenta e devido à sua presença conhecida nas cidades de todo o mundo, poucos estudos foram realizados que quantificam a correlação entre a concentração atmosférica e a exposição humana.

A população ocidental, em geral, gasta cerca de 90% do seu tempo dentro de edifícios, desta forma o ar exterior corresponde a cerca de 40% da exposição a que estamos sujeitos e o ar interior a 31%. O restante é atribuído ao tempo gasto durante as deslocações por carro (19%) e à exposição ao fumo do tabaco (10%). Enquanto no exterior, o tráfego automóvel é a principal fonte de exposição, nos interiores existem várias fontes potenciais.

O objectivo deste estudo [21], foi investigar a possibilidade de existência de uma relação entre as emissões de tráfego e a exposição humana ao benzeno, em Copenhaga. Na cidade viviam cerca de 250.000 habitantes, e se forem considerados os subúrbios este número aumentava para 1 milhão. Como o tráfego é a principal fonte de benzeno, as pessoas que habitam nas cidades constituem um grupo de risco.

Um grupo de 50 voluntários que viviam e trabalhavam em Copenhaga participou neste projecto. Os voluntários eram em maioria não fumadores e viviam sozinhos ou em famílias sem fumadores, evitando-se assim a exposição a ambientes de fumo. Foram realizadas 6 campanhas de 5 dias de duração igualmente distribuídas durante um ano, de Outubro de 1997 a Outubro de 1998. Durante

estas campanhas, era medida a exposição dos voluntários ao benzeno, a concentração de benzeno em suas casas, bem como a concentração em cerca de 70 pontos localizados no município de Copenhaga e redondezas. Foram também medidas as concentrações numa estação de rede de monitorização nacional situada em Jagtvej, numa rua com elevado tráfego automóvel atingindo cerca de 20000 viaturas dia. Por sua vez os voluntários mantinham um diário actualizado onde descreviam as suas actividades durante as campanhas.

Os voluntários foram divididos em dois grupos: Grupo A, constituído principalmente por voluntários cujo trabalho se desenrolava no exterior, e Grupo B, constituído principalmente por voluntários cujo trabalho se desenrolava no interior de edifícios. Cada campanha começava à segunda-feira de manhã e terminava na sexta-feira seguinte à noite o que representava uma exposição de 110 horas. A média geométrica da exposição, da concentração na cidade e da concentração em casa são apresentadas na Tab. 11.

Tabela 11 – Média geométrica das concentrações de benzeno em Copenhaga em cada ano e semana, adaptado de [21].

	Semana / ano						C <sub>méd.</sub> anual
	41 / 97	48 / 97	04 / 98	13 / 98	24 / 98	40 / 98	
C <sub>méd.</sub> <b>Exposição</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	5,82	6,01	9,59	2,98	3,56	1,35	5,22
C <sub>méd.</sub> <b>Casa (interior)</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4,81	4,75	6,89	2,85	2,17	1,81	4,30
C <sub>méd.</sub> <b>Ar ambiente</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3,37	2,96	4,71	2,08	2,47	1,68	2,90
C <sub>méd.</sub> <b>Estação de Jagtvej</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	10,97	10,59	11,29	8,04	7,36	5,40	8,94

Excepto na última campanha, em todas as restantes o valor médio de exposição foi significativamente maior que a média geométrica da concentração dentro de casa, que por sua vez foi superior à média geométrica da concentração urbana. As concentrações médias de exposição, interior e exterior bem como a concentração em Jagtvej apresentavam a mesma variação temporal. Os valores mais elevados foram obtidos no Inverno de 1998 na semana 04, enquanto os valores mais baixos foram obtidos no Outono de 1998 semana 40.

A concentração média anual da exposição foi de  $5,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que era próximo do valor proposto pela UE de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  como média anual para protecção da saúde humana. A média anual de exposição era superior à concentração média nas habitações ( $4,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e no ar ambiente ( $2,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Estes valores não são de estranhar, uma vez que para a determinação da concentração no ar ambiente também contribuía determinações efectuadas em áreas mais afastadas do grande centro da cidade, enquanto as habitações se situam geralmente junto a ruas onde a concentração de benzeno é elevada.

Foram feitas tentativas para explicar estes resultados, baseados na informação das actividades realizadas pelos voluntários envolvidos e descrita nos seus diários. A maioria das pessoas permaneceu cerca de 90% do tempo em áreas interiores. A distribuição do tempo total de todos os voluntários foi de 60% em casa, 28% no trabalho e 9% em exteriores. Até o grupo que trabalhava preferencialmente no exterior gastava em média mais de 80% do tempo em interiores. Outro facto era a pequena variação de exposição de pessoa para pessoa. O desvio padrão de todas as medidas de exposição foi de apenas  $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  que corresponde a 65% da média geométrica da exposição anual.

Os valores de exposição eram superiores aos restantes valores, pois as pessoas passavam parte do seu tempo nas ruas, principalmente nas horas de ponta, durante as quais a concentração de benzeno era mais elevada. Apenas uma excepção foi encontrada, esta excepção verificava-se quando as velocidades do vento eram elevadas, os valores de exposição, concentração nos interiores de casa e no ar ambiente eram próximas. Estes resultados foram comprovados quando analisados os resultados individuais dos dois grupos em estudo. Os elementos do grupo A apresentavam um maior risco, pois estes elementos gastavam mais tempo em ruas estreitas (com base nos seus diários) do que os elementos do grupo B. De facto, as médias geométricas de exposição foram de 6,53 e 4,60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, para cada grupo. Os resultados deste estudo demonstraram que o tráfego automóvel era a principal fonte de exposição ao benzeno para indivíduos que não estejam expostos a ambientes com fumo de tabaco. Com este estudo, também se verificou que havia dois parâmetros principais que controlavam os níveis de benzeno em Copenhaga: em primeiro lugar as emissões de tráfego automóvel, em segundo lugar a dispersão devido à velocidade do vento.

Palmgren et al. [52] realizaram um estudo também na Dinamarca com o objectivo de analisarem as tendências dos níveis de poluição do benzeno nas cidades dinamarquesas, e a sua relação com o teor de benzeno nos combustíveis. A partir do ano 2000, na UE o teor máximo de benzeno nos combustíveis ficou limitado a 1% v/v, pela Directiva 98/70/CE [13], o que correspondeu a uma diminuição do seu valor anterior de 5%. As emissões de benzeno a partir do tráfego automóvel dependem das condições de pilotagem, composição do parque automóvel e da composição dos combustíveis, não só em benzeno mas também de outros aromáticos.

Na Dinamarca existiam duas refinarias que no total produziam mais de 80% dos combustíveis utilizados no país. Estas refinarias eram as fornecedoras das diferentes empresas de comercialização de combustíveis existentes na Dinamarca. Estas empresas por sua vez produziam os seus próprios combustíveis, apenas por adição dos seus aditivos especiais. No entanto, os principais constituintes dos combustíveis (incluindo benzeno) são determinados pela composição do crude utilizado. Para conhecer a composição do crude utilizado na Dinamarca foram feitas amostragens a este produto nas duas refinarias existentes. Da mesma forma os diferentes tipos de gasolinas sem chumbo foram amostrados em diferentes estações de serviço das cinco principais companhias petrolíferas, cobrindo cerca de 80% do mercado. As amostragens foram realizadas em 5 ou 6 diferentes períodos de Agosto de 1997 a Junho de 1999, e o teor em benzeno (e outros compostos mono aromáticos) foram obtidos por GC.

Para monitorizar a qualidade do ar ambiente em Copenhaga, eram feitas regularmente medições de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), monóxido de carbono (CO) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em duas estações como parte do National Urban Air Quality Monitoring Programme (LMP). Uma estação está situada na rua Jagtvej, 3 metros acima do nível da rua. Esta rua apresentava-se como uma rua estreita, com duas faixas, onde circulavam diariamente cerca de 22000 veículos (dos quais 6-8% pesados a diesel). O outro local era situado no telhado do prédio da universidade, cerca de 20 metros acima do nível do solo e a cerca de 100 metros a Nordeste da estação anterior. O edifício da Universidade situava-se num parque onde a influência do tráfego local era marginal. Esta estação no telhado era considerada como representativa de concentração urbana de fundo, e era utilizada aqui como medição de todas as restantes contribuições para a poluição em Jagtvej para além do trânsito. O mesmo tipo de controlo diário era realizado na rua Albanigade em Odense. Uma rua com edifícios de 1 a 2 andares nos dois lados da rua, com uma densidade de tráfego de cerca de 20000 veículos diários dos quais 10-12% a diesel. Uma estação para medição da concentração de benzeno em áreas mais afastadas do centro da cidade também operava em Odense.

O benzeno atmosférico foi medido por GC-FID. Estas medições começaram em 1994 em Copenhaga e em 1997 em Odense nas ruas Jagtvej e Albanigade, respectivamente. Quanto às concentrações de benzeno fora de localidades (concentração de fundo) estas foram estimadas a partir da concentração de CO de fundo, (obtidos a partir das estações de monitorização) assumindo que a razão benzeno/CO é a mesma nas localidades e fora destas. Esta aproximação é válida pois tanto o benzeno como o CO são compostos estáveis e a contribuição de outras fontes, que não o tráfego em Copenhaga não eram significativas.

Uma contagem dos veículos automóveis a circular nestas duas ruas durante 1994/1995 foi realizada pela Danish Road Directorate, e classificados em dois grupos: veículos ligeiros e veículos pesados. Durante este período, não se verificaram aumentos na densidade de tráfego em nenhuma das ruas, pois estas já se encontravam saturadas de veículos. Uma contagem suplementar proporcionou uma classificação mais aprofundada de tipo de veículo em circulação: passageiros, carrinhas, camiões e autocarros. Os veículos de passageiros dominavam o tráfego, verificando-se uma variação durante as horas do dia diferente das outras categorias de veículos. Em Albanigade verificava-se uma maior densidade de veículos a diesel do que em Jagtvej.

Estudos prévios de 1989 a 1990 da concentração de aromáticos na gasolina, mostraram que a concentração de benzeno era de 3 a 4% (p/p) com valores superiores para as gasolinas com os teores superiores de octanos. Um estudo de 1998 (Concawe, 1998) demonstrou que o teor de benzeno na gasolina diminuiu para um valor médio de 2,4% (p/p) para os três teores de octano. Anteriormente a este estudo, no Verão de 1997, a refinaria Statoil reduziu o teor de benzeno na gasolina para 2% (p/p) nos três tipos de gasolinas. Durante o Verão de 1998 uma nova redução ocorreu para 1% (p/p), mantendo-se estes valores até ao final do estudo. Por sua vez na refinaria da Shell, ocorreu uma redução mais pronunciada, apesar do valor inicial do benzeno no crude ser superior cerca de 4% (p/p) em média em 1997. Também durante o Verão de 1998 a Shell reduziu o teor de benzeno para 1% (p/p) mantendo-se este valor até ao final deste estudo. Portanto, as gasolinas produzidas e vendidas na Dinamarca cumpriam com as novas regulações da UE que impunham um máximo de benzeno de 1% a partir do ano 2000. Valores médios ao longo dos anos do teor de benzeno no crude e nos combustíveis em diferentes estações de abastecimento são apresentados na Fig. 6.

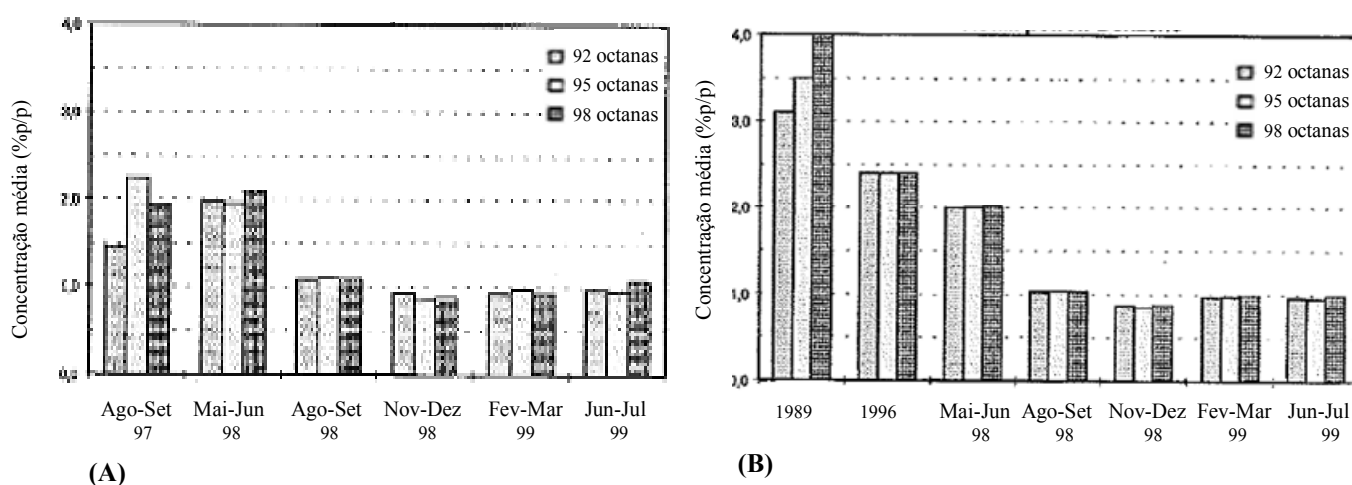


Figura 6 – Teor médio de benzeno (% p/p) em: (A) crude de 92, 95 e 98 octanas da refinaria Statoil, Kalundborg (DK), e (B) gasolina de 92, 95 e 98 octanas à venda em 5 diferentes estações de serviço (Roskilde, DK) [52].

Determinações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) foram realizadas no centro de Copenhaga desde 1994. A Tab. 12 apresenta as concentrações medidas de benzeno e tolueno nas estações de Jagtvej (em Copenhaga) e Albanigade (em Odense, os valores obtidos nesta estação reportaram-se a 8 meses de determinações) no ano de 1998. Verifica-se que Copenhaga estava acima do valor que iria ser o limite na UE de  $5 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$ , enquanto Odense se encontrava muito próximo do limite. O teor de compostos aromáticos apresentava de ano para ano uma elevada correlação com o teor de CO, confirmando que a principal fonte destes compostos eram os veículos alimentados a gasolina.

Tabela 12 – Valores médios horários das concentrações de benzeno, adaptado de [52].

Estação	$C_{\text{méd.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Copenhaga	7,0
Odense	4,8

As concentrações médias de benzeno obtidas nas determinações em Jagtvej e em Odense são apresentadas na Fig. 7. Os valores apresentados correspondem às concentrações medidas nestes locais menos as concentrações de fundo (medidas em locais afastados das cidades). São também apresentados valores de emissões diurnas de benzeno. Apenas os dias da semana foram utilizados para análise.

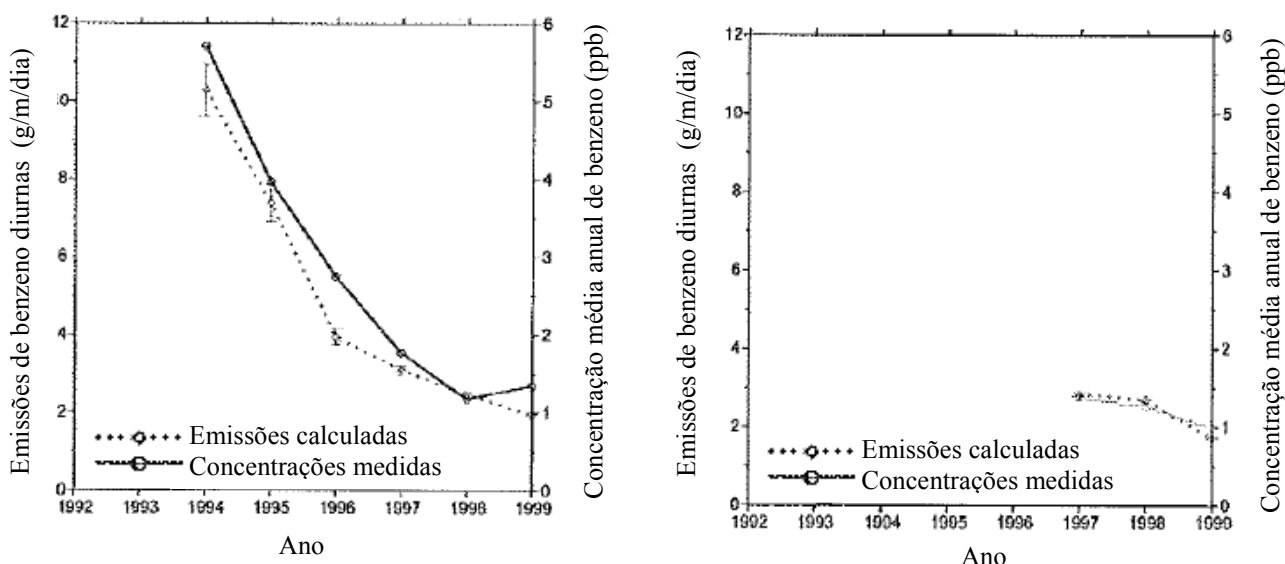


Figura 7 – Concentrações médias anuais em Jagtvej (a) e em Odense (b). As concentrações de fundo já foram subtraídas às concentrações encontradas, adaptado de [52].

As concentrações e as emissões de benzeno, em Jagtvej diminuíram de um factor de 5, no período de 1994 a 1997. Menos de metade desta redução pode ser explicada pela diminuição do número de veículos sem catalisador – mesmo considerando uma eficiência de 100% do catalisador



na redução do benzeno. Portanto, a maioria da redução verificada na emissão de benzeno, devia ser devido a outros factores, sendo o mais provável, a redução do teor de benzeno nos combustíveis. Por sua vez, na estação de Odense, apesar de a monitorização apenas abranger os anos de 1997 a 1999, verificou-se uma pequena diminuição das concentrações de benzeno.

As principais conclusões deste estudo relativamente aos teores de benzeno no ar ambiente foram: i) as emissões, bem como a concentração de benzeno no ar atmosférico, podem diminuir devido às reduções verificadas da concentração de benzeno na gasolina comercializada na Dinamarca; ii) as concentrações de benzeno no ar atmosférico devem no futuro diminuir correspondendo ao aumento do número de veículos com catalisador, a menos que se verifique um aumento significativo da densidade de tráfego.

Foi realizado um estudo por Humberto Bravo et al. [53], na Zona Metropolitana da Cidade do México (ZMCM), a qual se situa na parte sudoeste da bacia do México, a uma altitude de 2240 metros acima do nível do mar. A topografia da região não permite, na maior parte do tempo, a circulação de ventos e consequentemente a ventilação desta zona. A área industrial comportava mais de 30.000 indústrias (30% nacional) e cerca de 20 milhões de habitantes (um quinto da população total) e com tendência a aumentar. Cerca de 3 milhões de veículos motorizados queimavam mais de 20 milhões de litros de gasolina diariamente, no entanto, o uso de diesel e de GPL tem vindo a aumentar.

O programa de amostragem, compreendia a recolha de amostras gasosas diárias pontuais em 3 locais diferentes (campo Universitário, área de condomínios e uma estação de abastecimento de combustíveis), durante cada seis dias de Agosto a Outubro de 1999, e de Julho de 2000 a Fevereiro de 2001. Nestes locais as amostras foram recolhidas durante as horas com valores elevados de COV's experimentados na ZMCM (7 a 8 a.m.). Na área universitária também foram recolhidas amostras pontuais, que integradas eram representativas de 24 horas. Durante estes períodos, foram avaliados 33 dias de amostragem, incluindo 158 amostras de ar e 268 análises (Tab. 13).

Tabela 13 – Número de amostras, réplicas e duplicados [53].

Local de Amostragem	nº amostras	nº réplicas	nº duplicados	Total
<b>Universidade</b> (amostras integradas 24h)	26	17	0	43
<b>Universidade</b> (pontuais)	33	31	11	75
<b>Área condomínios</b>	33	31	11	75
<b>Estação abastecimento</b>	33	31	11	75
<b>Total</b>	125	110	33	268

As concentrações médias de benzeno obtidas na atmosfera, nos locais de amostragem são apresentadas na Tab. 14.

Tabela 14 – Concentrações médias de benzeno na Zona Metropolitana da Cidade do México, adaptado de [53].

Local de amostragem	$C_{\text{méd.}} \pm \text{d.p.}$ (ppb)
Universidade (amostras integradas 24h)	$1,66 \pm 0,24$
Universidade (pontuais)	$3,14 \pm 0,35$
Área condomínios	$3,67 \pm 0,49$
Estação abastecimento	$25,83 \pm 5,64$

O padrão de distribuição das concentrações médias de benzeno mostrava uma variação significativa entre os dias da semana na estação de abastecimento e na área habitacional. Nestes locais, o dia com maior concentração de benzeno era o sábado, devido ao aumento da actividade de veículos. O campo universitário apresentava uma concentração similar durante todos os dias da semana para os períodos em ensaio. Esta situação pode ficar a dever-se ao facto do local de amostragem estar situado no telhado de um edifício de dois andares, situados relativamente distante das avenidas de grande trânsito. Existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos no campo universitário, na área habitacional e na estação de abastecimento. A estação apresentava os valores mais críticos (valor médio de 25,8 ppb ( $83,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) com um máximo de 141 ppb ( $458,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )). As amostras pontuais no campo universitário apresentavam valores cerca de 40% superiores aos valores representativos de 24 horas, uma vez que as amostras pontuais, foram realizadas nos períodos de maior poluição. No entanto, o valor médio de 24 horas obtido no campo universitário, foi de 1,66 ppb ( $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Este valor era superior ao valor padrão para qualidade do ar de certos países (1 ppb) ainda que o campo universitário fosse um local relativamente pouco poluído. Dado que os valores obtidos ultrapassavam os valores limite aceites em outros países, medidas correctivas deviam ser tomadas para baixar estas concentrações a valores de 1 ppb. O benzeno deverá fazer parte dos Programas de Controlo Ambiental no México. Apesar de existir no México legislação para os teores de benzeno na gasolina, o qual não pode ser superior a 1 %, verificava-se que mais de 60% dos veículos não tinham catalisador, pelo que a maior parte deste benzeno era emitido para a atmosfera através das exaustões dos veículos.

Srivastava et al. [54] realizaram medições de COV's em vários ambientes interiores em Mumbai (Bombaim – Índia), de forma a avaliarem a concentração destes compostos nesses ambientes. Amostras de ar representativas de diferentes ambientes interiores foram recolhidas e analisado o seu teor em oito diferentes hidrocarbonetos (hexano, benzeno, heptano, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno, n-decano). Os estudos de qualidade do ar interior são importantes, pois em média um indivíduo passa cerca de 80% do seu tempo, em ambientes fechados, seja no trabalho ou em casa. A qualidade do ar interior está associada a vários sintomas, sendo que a Organização Mundial de Saúde aplida este fenómeno de *Sick Building Syndrome* - Síndrome do Edifício Doente. Estes sintomas incluem dores de cabeça, náuseas, irritação dos olhos, tonturas, fadiga e maleitas gerais. Má qualidade do ar interior em escritórios e edifícios provoca desconforto, diminui o rendimento dos trabalhadores e aumenta o absentismo.

Neste caso as principais fontes de COV's encontradas no ar interior foram associadas a materiais utilizados nos edifícios, a mobília, produtos de limpeza, agentes de limpeza a seco, tintas, colas, cosméticos, têxteis, etc. A actividade humana como cozinhar, limpar e fumar também foi associada à presença de COV's no ar interior. Para além das fontes internas, as emissões industriais, as exaustões dos veículos automóveis a diesel e a gasolina são algumas das fontes antropogénias de COV's, que também contribuem para a presença destes compostos em ambientes fechados.

Neste trabalho foram estudados oito COV's, em ambientes interiores associados com possíveis fontes. Os locais escolhidos foram escritórios onde era permitido fumar, uma cozinha onde eram utilizados fogões de querosene para cozinhar, o hall da Biblioteca Central do Bhabha Atomic Research Centre recentemente pintado e renovado, um laboratório onde estes químicos eram utilizados e um quarto sem fontes aparentes. Simultaneamente foram recolhidas amostras do ar exterior, correspondentes às amostras de ar interior, para determinar para cada composto o quociente entre as concentrações Interior/Exterior (I/E) em cada ambiente. Em cada local foram recolhidas 5 amostras do ar interior e simultaneamente amostras do ar exterior. As amostras foram recolhidas em sacos de amostragem Tedlar® de 10 L de capacidade, equipados com válvula on/off, sendo recolhidas de manhã entre as 10:30 e as 11:00 utilizando uma bomba, durante um período de 30 minutos e a uma altura de 1,5 metros acima do solo. Na maioria dos locais amostrados a actividade humana começava às 10:00, na cozinha as amostras foram recolhidas durante a preparação das refeições. Todas as amostras foram analisadas dentro do período de uma hora após recolha. Foi utilizado um sistema de pré-concentração criogénico e GC-FID para quantificar os compostos. As condições de análise foram optimizadas para se obter uma boa resolução dos oito picos. Os compostos foram identificados baseados no tempo de retenção, e a análise quantitativa foi conseguida por comparação com padrões. Apenas serão referidos os valores obtidos para o benzeno por ser o composto alvo do nosso estudo.

Assim, no ar interior do laboratório o valor médio da concentração de benzeno foi de  $45,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre os  $17,5$  e  $91,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), enquanto no ar exterior o valor médio foi de  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando abaixo do limite de detecção até  $39,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio do quociente I/E foi de 6,80 (variando de 1,04 a 282). A principal fonte de emissão de benzeno identificada foi a utilização deste composto como solvente no laboratório.

Foram analisadas três salas de escritórios onde os utentes fumavam ocasionalmente, sendo o valor médio encontrado de  $49,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando de  $31,8$  a  $75,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) enquanto no ar exterior o valor médio encontrado foi de  $30,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $24,0$  a  $37,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio do quociente I/E foi de 1,63 (variando de 0,85 a 3,14). Não foi possível contabilizar o número de cigarros realmente fumados, no entanto, foram estimados dez cigarros durante as oito horas de trabalho, numa sala de  $40 \text{ m}^3$ .

No ar interior do quarto sem fontes aparentes, o valor médio da concentração de benzeno foi de  $38,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre os  $29,2$  e  $57,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) enquanto no ar exterior o valor médio foi de  $43,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre  $37,7$  e  $64,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio do quociente I/E foi de 0,86 (variando de 0,78 a 0,98). A proximidade entre os valores no ar interior e no ar exterior comprova a ausência de fontes internas específicas.

No hall da Biblioteca Central do Bhabha Atomic Research Centre, a amostragem foi realizada uma semana após o fim dos trabalhos de polimento e envernizamento da mobília. No ar interior o valor médio da concentração de benzeno foi de  $34,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre os  $2,9$  e  $296,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

enquanto no ar exterior o valor médio foi de  $37,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre 9,1 e  $268,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio do quociente I/E foi de 0,94 (variando de 0,32 a 2,39). A concentração de benzeno no ar interior da biblioteca não foi particularmente elevado excepto num dia –  $296,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . No entanto, a concentração do ar exterior nesse dia foi de  $268,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta concentração elevada presumivelmente será de origem industrial, uma vez que o local se encontra próximo das instalações de uma refinaria.

No caso da cozinha onde era utilizado um fogão a querosene, o valor médio da concentração de benzeno no ar interior foi de  $104,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre os 44,5 e  $168,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) enquanto no ar exterior o valor médio foi de  $32,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (variando entre 21,4 e  $48,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio do quociente I/E foi de 3,23 (variando de 1,45 a 7,89). O benzeno foi mesmo o maior poluente presente no ar interior.

Shing et al. [10], realizaram um estudo da influência da concentração de benzeno presente nas emissões das motocicletas, na qualidade do ar ambiente na Região Metropolitana de Bangkok (RMB). A RMB é o maior centro urbano da Tailândia, tinha uma população de 6,2 milhões de habitantes em 1999 e mais de 4,2 milhões de veículos registados. De entre os veículos motorizados, os carros particulares e as motocicletas eram a principal fonte de poluição nas áreas urbanas devido ao seu elevado número. Este estudo tinha como um dos objectivos a recolha de informação de modo a serem apresentadas recomendações de estratégias visando um controlo adequado da poluição atmosférica na região metropolitana de Bangkok. Até este estudo ser realizado, não existiam ainda limites de qualidade do ar na Tailândia para concentração de benzeno.

Mais de 80% das 1,7 milhões de motocicletas registadas em Bangkok eram de motores a dois tempos. As motocicletas de dois tempos eram mais comuns que as de quatro tempos, pois eram mais simples de construção e por isso apresentavam um menor preço. Geralmente as motocicletas utilizavam uma mistura de gasolina com lubrificantes como combustível, e portanto causavam emissões de óleos não queimados. Comparativamente com um motor de 4 tempos similar, um motor de 2 tempos emitia cerca do dobro de monóxido de carbono, cerca de 8 vezes mais hidrocarbonetos, mas cerca de 2 a 4 vezes menos óxidos de azoto. Adicionalmente, motocicletas utilizando gasolina sem chumbo emitirão grandes quantidades de compostos orgânicos como o benzeno para o ar, sendo responsáveis pela deterioração da qualidade do ar e consequentemente da saúde. Na Tailândia os teores de benzeno na gasolina sem chumbo podiam atingir 5%.

O estudo consistiu na determinação da concentração de benzeno nas emissões de 8 unidades de motocicletas de 2 tempos e em 8 unidades de motocicletas de 4 tempos. Foram escolhidas as marcas mais representativas em termos de frota tailandesa. Os veículos em ensaio eram sujeitos a inspecção quando chegavam ao laboratório. Cada veículo era amostrado em triplicado. Durante cada período de amostragem, os óleos de lubrificação e do motor eram substituídos por gasolina super sem chumbo e com óleo de lubrificação de baixo fumo. Antes de cada amostragem o veículo era colocado em funcionamento durante 5 minutos para estabilização térmica. Durante a primeira parte do programa de monitorização, foram recolhidas no total 48 amostras durante um período de 12 meses (de 1 de Janeiro a 31 de Dezembro de 2000).

Para recolher as amostras, os veículos eram colocados num dinamómetro de forma a simular os padrões médios de condução, baseados nas condições de engarrafamentos e configuração das ruas encontradas em Bangkok. Esta simulação era composta por 3 microviagens e era considerada representativa das condições de condução verificada no centro da cidade. A primeira etapa consistiu num arranque a frio de 676 segundos de duração, permitindo que o veículo atingisse a temperatura

normal de funcionamento ao fim deste tempo. A segunda microviagem correspondia a uma corrida a quente, e tinha a duração de 615 segundo. Após isto era feito uma espera de 1500 segundos de duração até à etapa final que era um arranque a quente com a duração de 658 segundos. A velocidade média atingida neste ensaio (excluindo os 25 min compreendidos entre os 1295 e os 2795 seg) foi de 24,6 km/h. A distância total percorrida foi de 13,4 km. Acelerações e desacelerações foram simuladas durante o ensaio. As amostras dos gases de exaustão durante as simulações eram recolhidas em sacos de Tedlar®, de 2 mm de espessura e de 10 litros de capacidade, e segundo o método da *US Code of Federal Regulations* (40 CFR 80.55).

Quanto às estações de medição do ar ambiente, eram 4 distribuídas de forma a abranger toda a RMB, com base na densidade de tráfego e nas condições de trânsito (3 estações estavam colocadas dentro e próximo das zonas de núcleo da cidade em locais de elevado trânsito e a quarta estava situada fora da zona nuclear de trânsito). Tanto o fluxo de tráfego como as amostras foram avaliados simultaneamente durante um período de 24 horas para desta forma identificar períodos de picos e não picos. Para a recolha das amostras de ar ambiente, o amostrador estava colocado na berma da estrada a uma altura de 1,50 m acima do solo (zona de respiração dos humanos). Após dessorção do benzeno do carvão activado, a análise era efectuada por GC-FID.

A análise das emissões das motocicletas demonstrou que: i) para a mesma quilometragem as motocicletas a 2 tempos emitiam cerca de 5 vezes mais benzeno que as motocicletas a 4 tempos; ii) a média das emissões de benzeno quer nas motocicletas a 2 tempos quer a 4 tempos aumentava com a quilometragem; iii) para as motocicletas a 2 tempos e as com quilometragem na ordem dos 15.000 km as emissões eram na ordem dos 3,02 a 15,02 mg/m<sup>3</sup>, enquanto com mais de 50.000 km as emissões eram cerca de 5 vezes superiores (72,91 a 109,68 mg/m<sup>3</sup>); iv) as concentrações de benzeno nas motocicletas de 1992-1996 eram superiores às emissões das motocicletas de 1997 - 2000; v) as emissões de benzeno eram diferentes de motocicleta para motocicleta e dentro da mesma marca variava de modelo para modelo.

Quanto aos resultados das medições nas 4 estações existentes na região, verificou-se que: i) no período da 1:00 – 5:00 verificava-se que as concentrações horárias de benzeno apresentavam uma tendência decrescente, sendo que neste intervalo se atingia o mínimo nas concentrações horárias; ii) os níveis depois começavam a subir atingindo um máximo no intervalo 7:00 – 9:00; iii) após isto, verificava-se um pequeno decréscimo nas concentrações entre as 11:00 e as 15:00; iv) novamente entre as 16:00 e as 18:00 atingia-se outro máximo; v) os níveis começavam a descender entre as 18:30 e as 24:30; vi) as concentrações médias no ar ambiente obtidas nas estações durante as horas de ponta (07:00 – 09:00 e das 16:00-18:00) variavam entre os valores de 15,1 a 42,4 µg/m<sup>3</sup> enquanto no intervalo das 11:30 às 15:00 os valores variavam entre 16,3 a 30,9 µg/m<sup>3</sup>; vii) os resultados obtidos revelavam existir uma relação com os dados do tráfego em termos de volume, pois durante as horas de ponta verificava-se um pico de tráfego comparável durante todos os meses e em todas as estações; viii) o padrão de concentrações não variava muito nos dias de semana, mas verificava-se um decréscimo das concentrações durante o fim-de-semana (Fig. 8).

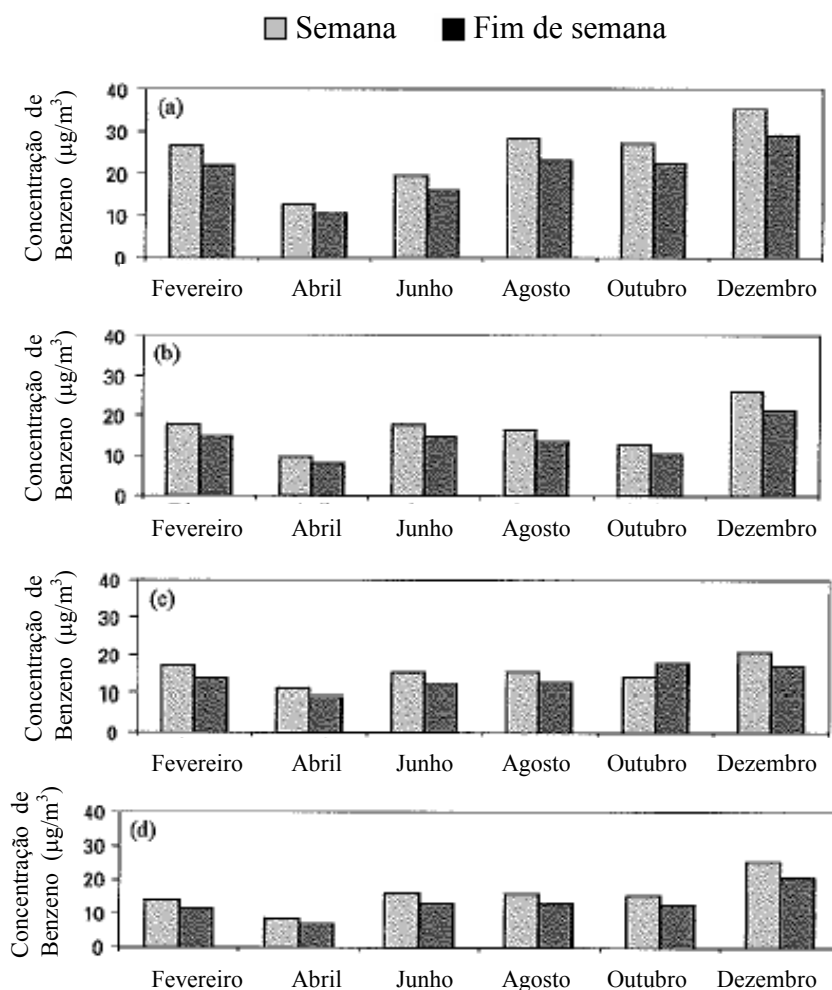


Figura 8 – Variação da concentração de benzeno durante os dias da semana e o fim-de-semana, de Janeiro a Dezembro de 2000 em (a) rua Din Daeng, (b) rua Intrapituk, (c) rua Lad Phrao, (d) rua Chaeng Wattana [10].

O clima em Bangkok é tropical com temperaturas médias entre 25 e 33°C. Bangkok tem três estações: a estação fria entre Novembro a Janeiro, a estação seca entre Fevereiro a Maio e a estação húmida entre Junho e Outubro. O clima e as estações do ano podem influenciar os níveis de benzeno na atmosfera. Com o frio e no Inverno verificavam-se maiores níveis de poluição devido à elevada estabilidade da atmosfera, enquanto no Verão e nas estações quentes verificavam-se baixos níveis de poluição devido à elevada dispersão dos poluentes como consequência de uma atmosfera menos estável. Efectivamente os resultados apresentavam concentrações elevadas no início e fim de ano, como acontece em Fevereiro e Novembro. Durante o Verão os valores baixavam, tal como se verificava em Abril, e durante os meses de chuva verificava-se mais uma diminuição, de Junho a Outubro.

Os níveis de benzeno encontrados na atmosfera variava com a actividade humana, pois nos dias feriados e nas férias das escolas, verificava-se uma diminuição dos níveis de benzeno o que coincidia com um abaixamento do tráfego automóvel. Relativamente ao tráfego, os carros particulares eram o tipo dominante com cerca de 54 a 61% do tráfego total, seguidamente apareciam as motocicletas entre 17 e 28 % do tráfego total na maioria das estações em estudo, os restantes eram do tipo comercial, carrinhas, camiões e autocarros. A tendência dominante das motocicletas de dois tempos

era um dos factores responsáveis pelas elevadas concentrações de benzeno atmosférico. Era pois de esperar que o número de motocicletas deste tipo diminuísse ou mesmo desaparecesse das ruas de Bangkok. Para ajudar, a legislação devia ser ajustada para forçar a mudança para o uso de gasolina com baixos teores de benzeno. Verificou-se ainda que as concentrações mais elevadas de benzeno eram encontradas junto das estações onde se verificava que o tráfego circulava em movimento lento, ou onde se verificavam congestionamentos, enquanto junto das estações onde a circulação do tráfego se fazia com maior velocidade, as concentrações eram menores.

Fondelli et al. [55] realizaram um estudo cujo primeiro objectivo foi conhecer a exposição ao benzeno de uma série de habitantes de uma cidade das redondezas de Florença, excluindo a exposição devido ao hábito de fumar. O segundo objectivo era diferenciar a exposição humana de acordo com os padrões de utilização dos veículos automóveis.

Sessenta e sete italianos adultos, que se identificaram como não profissionalmente expostos ao benzeno, saudáveis e não fumadores ou ex-fumadores participaram neste estudo. Quarenta e sete foram seleccionados ao acaso do registo demográfico municipal e vinte foram voluntários. Os participantes foram convidados a usar um amostrador, junto à zona de respiração, para assegurar 4 dias de duração de amostragem de exposição ao ar inspirado. A amostragem decorreu durante os quatro primeiros dias da semana, no Inverno (segunda a quinta de 10-13 Dezembro de 2001), e na primavera (segunda a sexta, de 3 a 6 Junho de 2002). Durante os banhos, e durante a noite, os amostradores eram colocados em zonas representativas da zona de respiração. Durante os 4 dias de amostragem, o voluntário preenchia um diário, onde relatava os microambientes onde esteve presente (interiores, exteriores, as situações de exposição ao tráfego, e outras exposições a outras possíveis fontes de benzeno).

Foram também recolhidas uma série de amostras do ar no interior e no exterior de algumas habitações dos voluntários. Dois amostradores de ar interior foram usados. O primeiro (Habitação I) foi colocado no quarto exposto a uma rua com elevada densidade de tráfego, a segunda (Habitação II) foi colocado numa situação oposta, ou seja num quarto virado para um pátio interior. Os amostradores de ar ambiente exterior foram colocados apenas no local correspondente à habitação I, do lado de fora das fachadas da habitação, a cerca de 2 metros acima do nível do apartamento e a um metro de distância de possíveis obstáculos. Os resultados obtidos são apresentados na Tab. 15.

Tabela 15 – Número de locais amostrados, valor médio, desvio padrão e intervalos das concentrações de benzeno no interior das habitações e no exterior, nos dois períodos, adaptado de [55].

Ambiente	nº amostras	Inverno		nº amostras	Primavera	
		$C_{\text{méd.}} \pm \text{d.p.}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Intervalo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		$C_{\text{méd.}} \pm \text{d.p.}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Intervalo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>Habitação I</b>	11	$5,9 \pm 2,4$	3,3 – 9,6	10	$3,3 \pm 1,3$	1,7 – 6,0
<b>Habitação II</b>	11	$5,1 \pm 2,0$	2,9 – 8,7	10	$2,7 \pm 1,3$	1,6 – 6,2
<b>Exterior</b>	11	$7,1 \pm 3,4$	3,4 – 12,3	10	$5,2 \pm 2,5$	2,1 – 8,8

No interior das habitações, os níveis de benzeno eram inferiores aos níveis exteriores em quase todos os casos e nas duas estações. No Inverno o rácio I/E variou entre os 0,67 e 1,12 com uma média de 0,81, enquanto na Primavera variou entre 0,31 e 1,33 com o valor médio de 0,64.

Foram também avaliados os níveis de benzeno no ar ambiente exterior, utilizando os valores das determinações das redes pública de medição da qualidade do ar. Os dados fornecidos são apresentados na Tab. 16.

Tabela 16 - Número de locais amostrados, valor médio, desvio padrão e intervalos das concentrações de benzeno nas estações de qualidade do ar exterior, nos dois períodos, adaptado de [55].

	nº amostras	Inverno		Primavera	
		C <sub>méd.</sub> (d.p.)	Intervalo	C <sub>méd.</sub> (d.p.)	Intervalo
Estação de tráfego ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2	8,3 (2,1)	6,9 - 9,8	7,3 (3,2)	5 - 9,6
Estação de fundo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	4	2,5 (0,6)	1,9 - 3,2	2,3 (1,4)	1,2 - 4,3
Temperatura média diária ( $^{\circ}\text{C}$ )	1	4,5	-1 - 9	21	14 - 27
HR média diária (%)	1	70	27 - 100	61	35 - 97

As principais conclusões retiradas deste estudo, foram que apenas a análise dos teores de benzeno no ar interior e exterior, apresentam limitações para extrapolação da exposição individual. A exposição diária de um indivíduo era determinada pela sua rotina diária e pelos níveis associados às suas actividades e aos microambientes a que estava sujeito. Desta forma a monitorização individual era o melhor método para determinar exposições. Como a exposição das pessoas ao benzeno, ocorre preferencialmente pela via respiratória, os dados deste estudo devem dar uma estimativa aproximada da exposição total ao benzeno. Os amostradores Radiello usados neste estudo eram o tipo de dispositivo apropriado, porque permitiram a medição simultânea da exposição de 67 pessoas sem grandes custos. Este método de amostragem é equivalente ao método referido na Directiva 2000/69/EC. Mais ainda, como a amostragem durou quatro dias consecutivos, o resultado era representativo da integração das concentrações de todo esse período e, portanto, tornou o resultado isento de variações acidentais, devidas a comportamentos individuais anormais ou pontuais. Outro factor importante, era que as condições de amostragem neste estudo permitiram que os participantes mantivessem a sua rotina diária, as suas formas de deslocação usando o meio de transporte habitual e o seu percurso, pois o amostrador usado era muito pequeno.

Apesar de os indivíduos em estudo não poderem ser vistos como representativos da população de Florença, pois a escolha de participantes excluiu fumadores, crianças, e pessoas profissionalmente expostas ao benzeno e o facto de alguns participantes serem voluntários, este estudo pode ser representativo da exposição à deslocação. Entre a composição do grupo em estudo pode existir um desequilíbrio devido ao elevado número de não trabalhadores (estudantes e reformados) primeiro porque eles têm mais tempo livre que o geral da população, o qual é passado geralmente em cafés poluídos com fumo de tabaco, clubes, salas de jogo, e depois porque não mantêm padrões diários de deslocação. Para os habitantes de Florença em particular, estes valores de exposição, podem ser uma



aproximação grosseira dos níveis médios de benzeno a que os residentes na cidade, podem estar expostos durante os dias da semana.

A identificação das fontes internas e da sua influência na exposição individual, são importantes pois os habitantes de Florença passavam mais tempo em ambientes fechados, do que em exteriores: em média passam 13:50 no Inverno e 12:50 na Primavera dentro das suas casas. O ar interior das residências era influenciado pela actividade humana (ex: hobbies, cozinhar, limpezas, e renovação das casas) e pelos sistemas de ventilação (ex. janelas e portas abertas ou fechadas, sistemas de ar condicionado). A identificação das fontes era possível através do rácio Interior/Exterior (I/E), um I/E > 1 era indicativo de fontes internas. O I/E médio de 0,85 (0,64) no Inverno (primavera) indicava que o benzeno presente no interior das habitações era predominantemente devido às infiltrações do ar exterior poluído de benzeno.

A elevada variação sazonal dos valores de exposição individual e dos valores de concentrações de benzeno em ambientes interiores e exteriores podem ser explicados pelas pobres condições de dispersão da atmosfera frequentes no Inverno, o maior uso de veículos para deslocação, o uso de aquecimento doméstico e o elevado aumento das emissões dos veículos quando a temperatura decresce. No período da Primavera, os factores meteorológicos como as baixas alturas de mistura do ar, o aumento da radiação solar e temperatura, aumenta as taxas de reacção de destruição fotoquímica, e reduz as concentrações de benzeno. Também com as boas condições meteorológicas mantêm-se durante mais tempo as janelas abertas, baixando os níveis interiores. No Inverno, 52 participantes (84%) tinham valores de exposição acima do limite imposto na Directiva. Pelo contrário na Primavera todos os participantes estavam abaixo dos valores máximos.

Muito estudos realizados em viaturas automóveis a viajarem a baixa velocidade em altas densidades de tráfego, mostraram que o nível de benzeno no interior da cabine dos passageiros é superior aos encontrados junto das vias rodoviárias. Várias investigações em diferentes cidades mostraram que a exposição ao benzeno de indivíduos que se deslocam em viaturas motorizadas é consideravelmente maior que as concentrações urbanas, pelo que as pessoas podem experimentar exposições significativas enquanto guiam os veículos, dependendo das suas condições de deslocação. A exposição, a que os peões estão sujeitos, está relacionada com os poluentes com origem nos veículos (incluindo o benzeno), e é superior aos valores encontrados nas estações de monitorização fixas. Esta diferença é devido à proximidade a que os peões se encontram do local de origem das exaustões, das elevadas concentrações nas ruas estreitas durante as horas de ponta e nas áreas de maior movimento. Os “viajantes” que utilizavam veículos modernos equipados com catalisador, e que usam combustíveis diferentes, como aqueles com níveis de emissão EUTO II ou superiores, apresentavam muito menor exposição do que aqueles “viajantes” em carros antigos, sem catalisadores, com elevadas quilometragem e com uma manutenção imprópria ou insuficiente. Os níveis de benzeno nos interiores dos veículos quando circulam em auto-estradas era 10 vezes inferior aos níveis medidos nas viagens de pequenas deslocações, dentro das cidades e em horas de elevado tráfego. A maioria dos estudos mostra que os condutores e passageiros nos veículos automóveis, estão expostos a níveis de benzeno mais elevados do que os peões e os indivíduos que se deslocam de bicicleta. Os habitantes de Florença, gastavam cerca de uma hora por dia em transportes. Comparando a exposição individual em diferentes grupos, verificou-se que os indivíduos que utilizavam mais do que um tipo de meio de transporte para se deslocar, apresentavam maiores níveis de exposição, seguidos pelos utilizadores de carros e de autocarros (com níveis semelhantes) e finalmente o grupo de referência com os níveis mais baixos. Esta relação está de acordo com os resultados obtidos em outros estudos.

No dia 22 de Outubro de 2002 [7] ocorreu em Lisboa e em Bruxelas, integrado no Projecto People, uma campanha para avaliar os níveis de exposição ao benzeno das populações de áreas urbanas, objectivo que se enquadra na avaliação prevista pela actual legislação europeia. Este estudo teve por objectivos: i) comparar as concentrações de benzeno em várias cidades europeias, em função das condições locais (meteorológicas e orográficas), fontes poluidoras, comportamento das populações e políticas da gestão da qualidade do ar; ii) contribuir para um melhor conhecimento dos impactes das diferentes fontes de emissão no interior e exterior de edifícios na exposição humana aos níveis de benzeno; iii) avaliar a influência das diferentes medidas e políticas de qualidade do ar e dos comportamentos individuais em relação à exposição ao benzeno (modos de vida, tipos de transporte utilizados, fumadores etc.); iv) sensibilizar os consumidores para o impacte que os seus comportamentos individuais e as suas opções de consumo têm em relação à qualidade do ar.

O Projecto PEOPLE foi um projecto europeu que teve como objectivo avaliar os níveis de poluentes atmosféricos no ambiente exterior, no interior de edifícios e o grau de exposição a que estão sujeitas as pessoas que habitam e/ou trabalham em algumas cidades europeias. Em causa estão os impactes para a saúde humana de diversos poluentes atmosféricos, tendo numa primeira fase sido escolhido o benzeno. No dia 22 de Outubro de 2002 cerca de 250 amostradores de benzeno, mediram os níveis de benzeno a que estiveram expostos os cidadãos voluntários que colaboraram (Fig. 9).

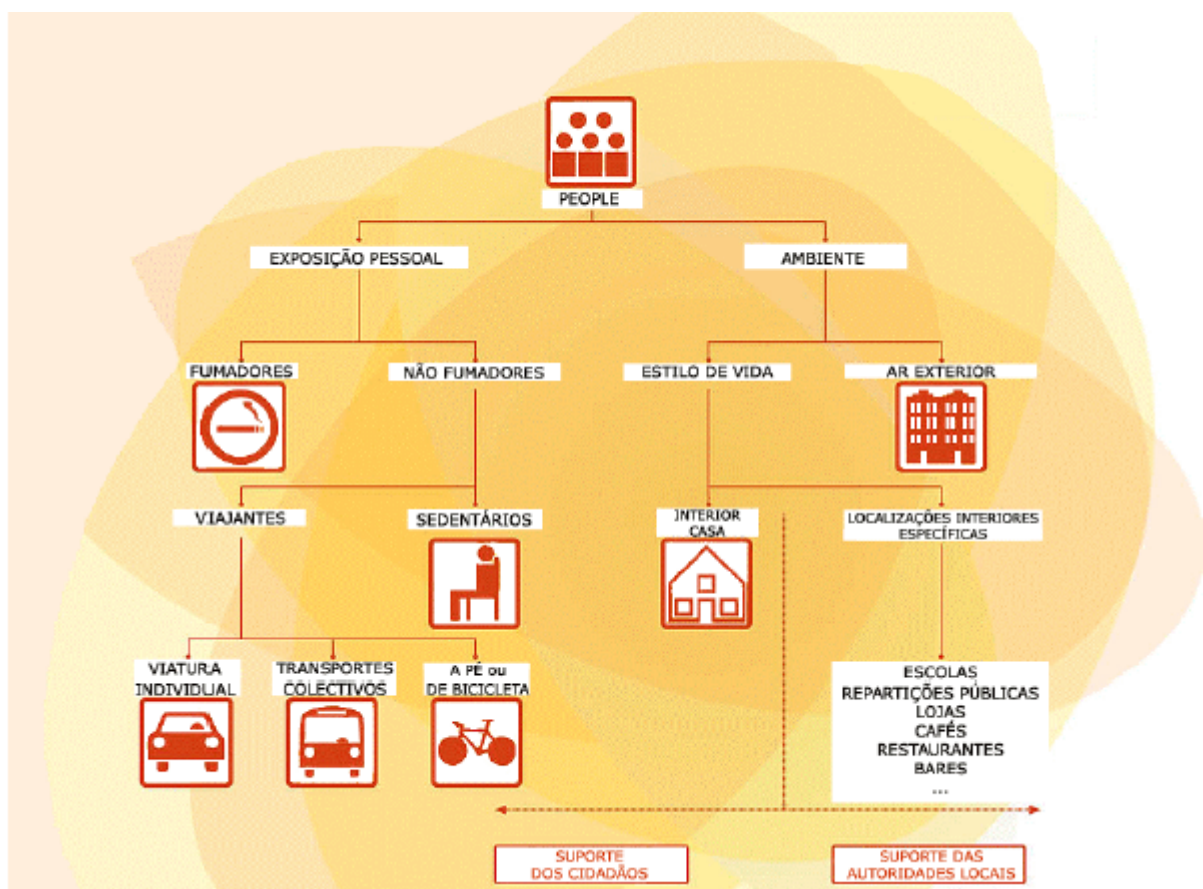


Figura 9 – Representação esquemática do Projecto PEOPLE (Lisboa) [7].

Dos edifícios seleccionados para medir a qualidade do ar interior fizeram parte escolas, bares e restaurantes, lojas e áreas comerciais, serviços públicos (autocarros e metropolitano), transportes públicos, habitações. Estes amostradores estiveram expostos durante 24 horas consecutivas.

Para a avaliação da exposição individual os amostradores foram transportados por cidadãos voluntários divididos pelas seguintes categorias: não fumadores que permaneciam em casa (grupo de controlo), fumadores, não fumadores que se deslocassem de automóvel, não fumadores que se deslocassem a pé e/ou de bicicleta, não fumadores que se deslocassem de transportes públicos. Estes amostradores foram transportados por 125 voluntários durante 12h consecutivas para medir a sua exposição individual ao poluente.

A análise dos amostradores permitiu verificar que no dia da amostragem os níveis de poluição em Lisboa variaram entre 1,8 e 7,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , estando as concentrações mais elevadas associadas às áreas de maior densidade de tráfego (Fig. 10).

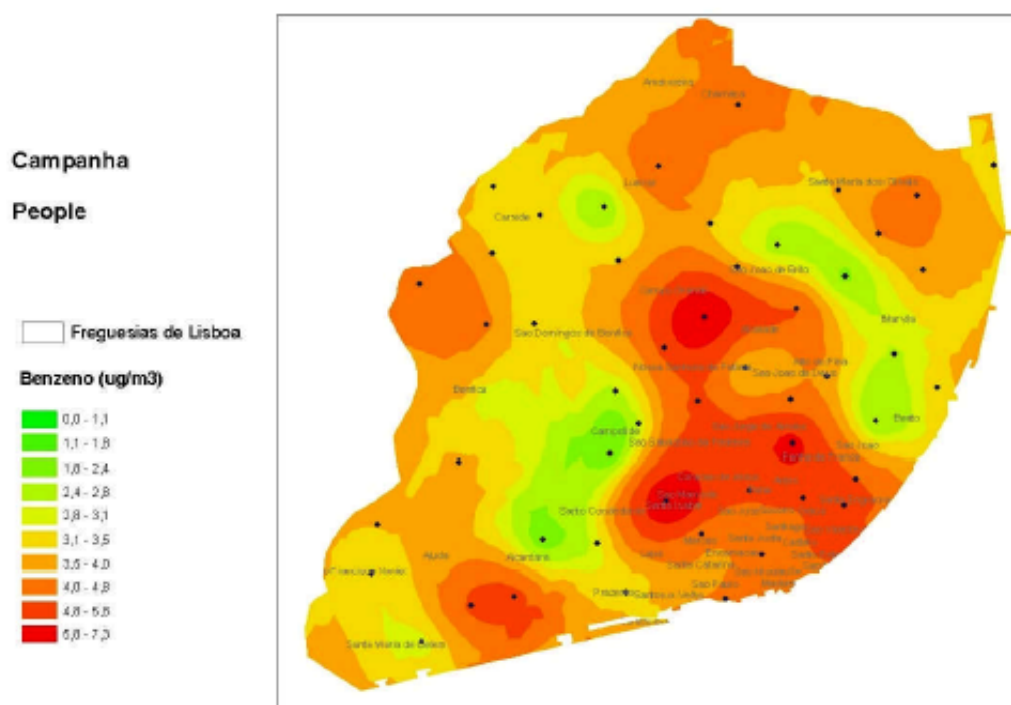


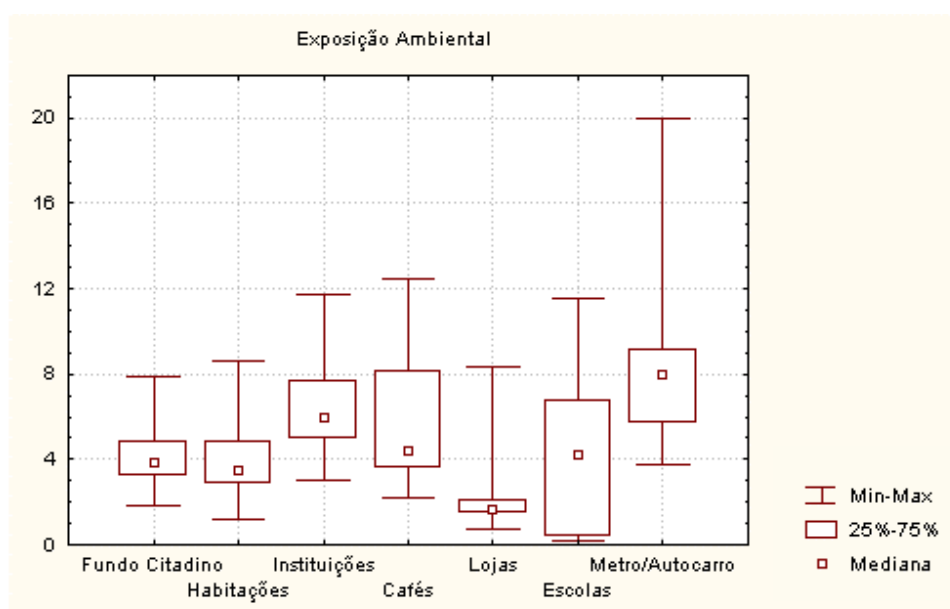
Figura 10 - Mapa da distribuição das concentrações de benzeno, medidas em Lisboa no dia 22 de Outubro de 2002 (Projecto PEOPLE) [7].

As maiores concentrações verificaram-se na área que engloba as freguesias de Santa Isabel e Coração de Jesus, S. Jorge de Arroios, Anjos e Pena de França e Campo Grande. Os níveis observados durante o dia 22 de Outubro foram consistentes, em termos espaciais com medições anteriores efectuadas na cidade de Lisboa, correspondendo os resultados a uma situação esperada, de acordo com o relevo e com a distribuição do tráfego automóvel na cidade.

Relativamente às medições efectuadas aos níveis de poluição interior, as medições foram efectuadas em diferentes ambientes onde as pessoas passavam habitualmente uma quantidade significativa de tempo, durante o dia (Tab. 17 e Fig. 11).

Tabela 17 - Síntese dos resultados obtidos para medições de concentração de benzeno em ambientes interiores [7].

Ambiente	nº amostras	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>min.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	d.p. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Habitações	18	3,8	1,2	8,6	2,1
Instituições	10	6,6	3,1	11,7	2,5
Cafés	8	5,9	2,2	12,5	3,7
Lojas	9	2,5	0,8	8,4	2,3
Escolas	9	4,5	0,1	11,6	3,9
Metro/Autocarro	10	8,5	3,8	20,0	4,7

Figura 11 - Níveis de poluição nos ambientes interiores no dia 22 de Outubro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7].

As concentrações de benzeno nas habitações do grupo de sedentários não fumadores (grupo de controlo) ficaram muito próximas dos níveis amostrados no ar exterior (mediana de  $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), confirmando que, quando não se encontravam presentes fontes de emissão no interior, eram as fontes de emissão do exterior que controlavam as concentrações presentes nesses locais. Nas escolas, os valores mais elevados observados correspondiam a situações particulares: num dos casos, a uma sala de trabalhos manuais e noutra, a uma sala de professores. Apesar destes casos, o valor da mediana estava próximo do de outros ambientes interiores ( $4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). As lojas registaram concentrações de benzeno muito baixas (mediana de  $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), talvez devido à selecção de “lojas limpas” (farmácias e outros locais de não fumadores). No entanto, em cafés e instituições públicas onde o fumo de tabaco podia estar presente, os níveis foram mais elevados (medianas de  $4,4$  e  $5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente).

No caso dos transportes públicos verificou-se que no metro os níveis de concentração foram comparáveis a outros ambientes interiores (mediana de  $5,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no entanto, nos autocarros registaram-se as mais altas concentrações de benzeno (mediana de  $9,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). É de referir, no entanto, que, ao longo da maior parte do seu percurso, os autocarros circulavam em áreas de forte poluição, com uma taxa elevada de trocas de ar interior/exterior devido ao frequente abrir e fechar das portas. Esta situação influenciou também a exposição individual, em particular quando as pessoas utilizaram este meio de transporte durante as horas de ponta.

Relativamente à exposição individual, estas medições representaram as concentrações médias às quais os cidadãos estiveram expostos, estando a exposição ao benzeno relacionada com o estilo de vida das pessoas e com os ambientes que as rodeiam. Os principais factores que afectaram a exposição ao benzeno foram o fumo do tabaco e o tempo/modo de deslocação (Tab. 18 e Fig. 12)

Tabela 18 - Síntese dos resultados obtidos para medições do nível de exposição individual [7].

Ambiente	nº amostras	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>min.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	d.p. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Fumadores	23	8,1	4,3	16,4	3,4
Sedentários	21	3,5	1,8	6,8	1,6
Automóvel	27	5,8	2,5	12,8	2,5
Transportes Colectivos	15	4,7	2,6	7,7	1,5
Transportes (misto)	9	4,6	2,4	6,1	1,2
Pé / bicicleta	10	4,8	2,7	7,2	1,6

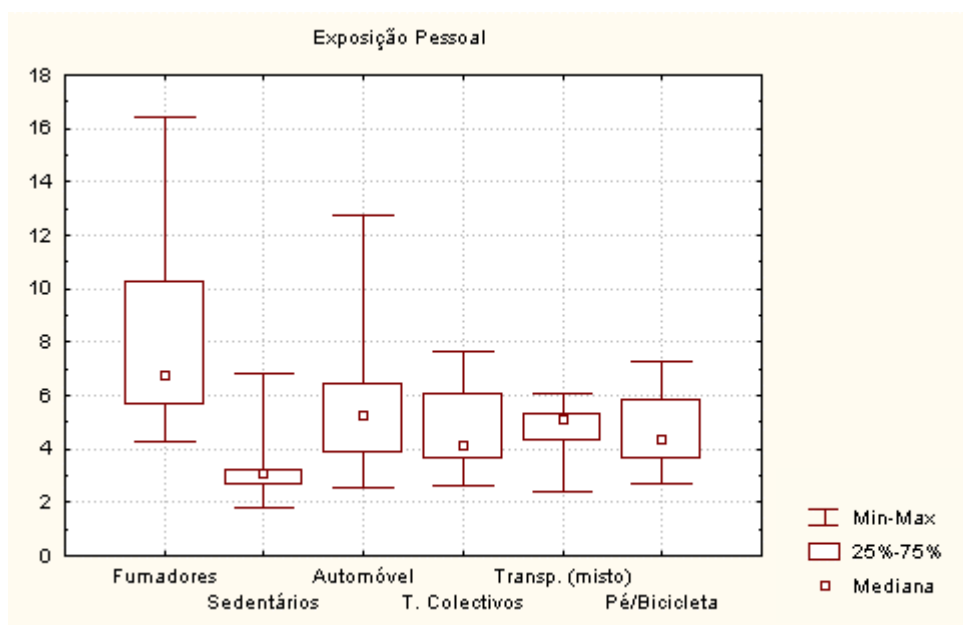


Figura 12 - Níveis de exposição individual no dia 22 de Outubro ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7].

Como se esperava, os cidadãos sedentários não-fumadores, que funcionaram como grupo de controlo no estudo, apresentaram os níveis mais baixos de exposição (mediana de  $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Os fumadores foram de longe o grupo de cidadãos que apresentou os maiores níveis de exposição, exibindo uma mediana de  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A forte variação dos níveis de concentração esteve dependente do número de cigarros fumados e do ambiente em que foram fumados (por exemplo, interior ou exterior). Em situações de ausência de fumo ou de outras fontes de poluição interior, o modo de deslocação foi o principal factor a afectar a exposição individual. Entre os diferentes tipos de “viajantes” que participaram no estudo, os utilizadores de automóvel foram o grupo mais exposto (mediana de  $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). As concentrações foram mais reduzidas para todos os outros modos de transporte. Os “viajantes” a pé (mediana de  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) apresentaram, neste caso, os valores mais baixos. Relativamente aos utilizadores de transportes públicos, a exposição esteve ligada ao tipo de transporte usado, isto é, os utilizadores de autocarros estiveram mais expostos a altas concentrações do que os utilizadores de metro. Atendendo a que no dia 22 de Outubro alguns dos voluntários utilizaram diferentes modos de transporte (transporte colectivo, automóvel, a pé) e sendo um dos critérios de selecção de voluntários deste projecto a utilização de tipos de transporte bem definidos, houve necessidade de adoptar uma nova categoria designada por transportes mistos. Os níveis registados para este grupo foram muito próximos dos observados para os utilizadores de transportes colectivos.

Técnicas de regressão linear múltiplas foram usadas para identificar os factores que afectaram os níveis de exposição entre os voluntários, dos quais 20% eram não-fumadores não expostos a tráfego, 20 % eram fumadores e 60% eram viajantes. Foi assim possível, estabelecer a influência das variáveis consideradas no modelo de exposição individual em termos relativos. A Fig. 13 mostra a sua influência, em percentagem, no nível de exposição individual, como função da actividade e da localização das pessoas durante o estudo.

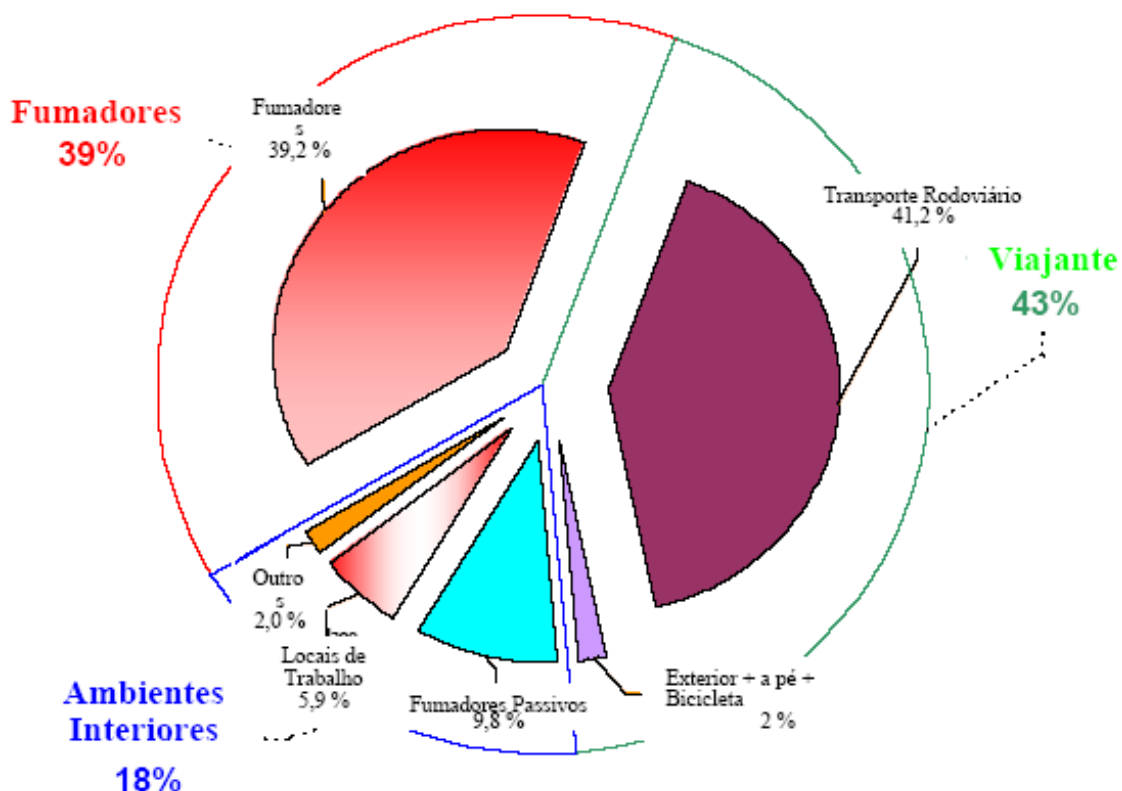


Figura 13 - Influência relativa das variáveis consideradas no modelo de exposição individual [7].

- i) O estudo revela uma disparidade significativa entre as concentrações existentes no ar ambiente e as concentrações a que as pessoas estiveram expostas, dado que os níveis medidos na avaliação da exposição individual foram normalmente mais elevados que os teores de benzeno medidos no exterior.
- ii) As maiores concentrações de benzeno verificaram-se nas vias rodoviárias de tráfego mais intenso. Confirma-se assim ser o tráfego automóvel a principal fonte das emissões deste poluente em Lisboa.
- iii) Quanto ao nível de exposição em ambientes interiores, o fumo do tabaco foi o principal responsável: o grupo de voluntários que apresenta o nível de exposição mais elevado foi, de longe, o grupo dos fumadores.

No momento da entrada em vigor da nova Directiva da União Europeia relativa à poluição do ar pelo benzeno, este estudo indicou que o valor limite actual estabelecido pela legislação nacional e comunitária conseguirá, provavelmente ser cumprida pela cidade de Lisboa, no entanto, atendendo aos efeitos sobre a saúde, em particular aos efeitos cancerígenos resultantes da exposição individual ao benzeno, os valores identificados devem constituir uma preocupação. Estes resultados permitiram ainda uma conclusão importante: o comportamento e os hábitos individuais podem realmente fazer a diferença.

A nova legislação da União Europeia, Directiva 2000/69/CE, conjuntamente com as alterações tecnológicas como a implementação da recuperação de vapores nas estações de abastecimento de combustíveis, a produção de tintas sem solventes, a reformulação da gasolina sem chumbo, a adopção dos sistemas electrónicos de injeção nos automóveis, e os conversores catalíticos entre outras, promoveram a redução dos níveis de emissão e eventualmente das concentrações de benzeno no ar ambiente em muitas áreas urbanas. O objectivo do trabalho de Gonzales-Flesca et al. [5] foi investigar as concentrações de benzeno no ar ambiente e a exposição individual ao benzeno, após a diminuição destas concentrações devido à nova legislação e mudanças tecnológicas. O estudo foi desenvolvido em quatro áreas metropolitanas de França, nomeadamente Grenoble, Ile de Frande, Rouen e Estrasburgo. Estas cidades foram escolhidas devido à diversidade das regiões, dimensão e população. A Ile de France, é a região em redor da cidade de Paris, tratava-se duma região extremamente habitada (11 milhões de habitantes) e representava cerca de 28% da economia de França. Grenoble, 397000 habitantes, situada nos Alpes a 573 km a sudeste de Paris, Estrasburgo tem 270000 habitantes situada a este de Paris junto à fronteira com a Alemanha e Rouen a oeste de Paris tem 106000 habitantes.

Os locais de amostragem foram localizados onde já existiam estações de monitorização ou onde pudessem ser colocadas, mas sempre suficientemente afastadas da influência de fontes directas como indústrias, tráfego automóvel, e sempre de acordo com as indicações presentes no Anexo IV da Directiva 2000/69/CE. Na ausência de fortes gradientes, as concentrações medidas poderam ser consideradas como representativas da área onde os voluntários vivem, trabalhavam ou frequentavam a escola.

O estudo incluiu crianças dos 6-13 anos que não fossem fumadores passivos em casa e adultos dos 21 aos 71 anos, não fumadores e cujos ambientes de trabalho não estivessem sujeitos a poluição (ex. taxistas, trabalhadores em estações de combustíveis ou em indústrias) nem fossem fumadores passivos em casa. O número de voluntários em cada cidade foi de 10 adultos e 10 crianças, excepto em Paris onde foram 15 mais 15. Os voluntários deviam viver e trabalhar no mesmo sector urbano, de forma a reduzir a exposição devido aos transportes. Sempre que possível era incluído o par



criança e um dos pais (28% dos casos). Aos voluntários foi pedido para preencherem um diário com algum detalhe sobre as actividades realizadas durante o dia, com uma resolução de 15 minutos durante o período de amostragem.

O critério de selecção introduziu alguma influência nos resultados, pois excluía os fumadores activos (existem cerca de 15 milhões em França), e outros profissionais não expostos a benzeno. Também o fumar passivo era uma fonte de interferência. Os transportes foram outra das fontes de interferência pois o uso de automóveis, autocarros e táxis eram grandes fontes de exposição ao benzeno. Finalmente o facto de alguns dos participantes serem voluntários, interfere nos resultados pois é sabido que os voluntários são tendencialmente mais educados que a população em geral, característica que pode estar relacionada com uma menor exposição. Por todos estes motivos os resultados deste estudo não devem ser generalizados.

As amostragens ocorreram em dois períodos, na primavera de Maio a início de Julho e no Inverno de Fevereiro a Março, no entanto, ocorreram em anos diferentes: Grenoble 2001, Paris 2002, Rouen 2002-2003 e Estrasburgo 2003. A amostragem da exposição individual e do ar ambiente foi feita simultaneamente (máximo de atraso entre os inícios de 3 horas) com uma duração de 48 horas em dias de semana (durante a noite o amostrador permanecia no quarto) para cada pessoa e com as pessoas a serem amostradas em diferentes alturas para abranger o máximo de dias em cada período. A amostragem foi realizada com amostradores difusivos, os quais eram presos às mochilas dos voluntários (exposição individual), ou nas estações de monitorização do ar (ar ambiente). 466 conjuntos de medições foram efectuadas no total das quatro cidades. O período de tempo coberto pelas amostragens foi superior a 50% em todos os casos.

Os resultados obtidos para concentração de benzeno no ar ambiente (Tab. 19) permitiram verificar que quase todos os resultados eram inferiores ao limite de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o que significa que do ponto de vista legal, estas cidades satisfaziam os requisitos da Directiva Europeia. Em locais onde o tráfego automóvel era a fonte dominante, as mudanças ocorridas na formulação dos combustíveis e as novas tecnologias usadas nos automóveis, contribuíram fortemente para um decréscimo contínuo dos níveis de benzeno nas áreas urbanas e suburbanas como na região de Paris. Tendências semelhantes foram verificadas em outros países, por exemplo no estado da Califórnia, foram reportadas diminuições da concentração de benzeno na atmosfera de mais de 70%.

Tabela 19 - Principais resultados do tratamento estatístico das medições de benzeno no ar ambiente [5].

	Cidade			
	Grenoble	Ile de France	Rouen	Estrasburgo
<b>C<sub>méd.</sub></b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2,29	1,58	1,47	2,59
<b>d.p.</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1,39	0,58	0,62	1,24
<b>C<sub>min.</sub></b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0,55	0,10	0,50	1,33
<b>C<sub>máx.</sub></b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	6,33	2,92	2,75	7,81
<b>mediana</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1,84	1,51	1,39	2,15



Relativamente aos dados da exposição individual, os dados estatísticos apresentados na Tab. 20, permitem verificar que as medianas dos valores de exposição estavam acima do limite de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em todas as cidades excepto Rouen ( $4,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Tabela 20 - Principais dados estatísticos dos resultados da concentração de benzeno por exposição, partição nº de crianças/nº de adultos e rácios entre exposição individual e concentração atmosférica, por cidade [5].

	Cidade			
	Grenoble	Ile de France	Rouen	Estrasburgo
<b>nº de adultos</b>	52	80	32	52
<b>nº de crianças</b>	51	67	31	55
<b>Total</b>	103	147	63	107
<b>C<sub>méd.</sub> de exposição (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	7,66	7,09	6,42	7,03
<b>d.p. (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	4,76	9,41	4,26	4,26
<b>C<sub>mín.</sub> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	2,80	0,37	2,19	0,30
<b>C<sub>máx.</sub> (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	36,30	98,13	20,97	29,99
<b>mediana (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	6,40	5,32	4,72	5,89
<b>EP/A (mediana)</b>	3,5	3,5	3,4	2,7

EP/A - rácio de exposição individual e concentração atmosférica

Isto significa que pelo menos metade da população estava exposta a concentrações de benzeno superiores ao valor limite. Também se verificou que o rácio entre valores de exposição e valores de concentração no ar ambiente variou entre 2,7 e 3,5. Como as concentrações de benzeno no ar ambiente eram relativamente baixas e como os voluntários passaram uma pequena fracção do seu tempo no exterior (9,4% para as crianças e 7,5% para os adultos, segundo os diários) esta sobreexposição pode ser atribuída a fontes internas. Os ambientes internos onde a maioria do tempo foi passado, compreende os locais de trabalho (para as criança a escola) e a habitação. Para a população em estudo, os níveis de exposição no trabalho foram semelhantes aos presentes nas habitações pelo que se verificou que os voluntários passaram cerca de dois terços dos dias da semana em casa (67,6% para as crianças e 60,7% para os adultos).

De uma forma geral, é referido, que quando os níveis de concentração de benzeno nos interiores são baixos, verifica-se que é esta a fonte predominante da exposição humana ao benzeno, pois concentrações interiores baixas são sinal de concentrações encontradas no ar ambiente exterior menores. No entanto, quando as concentrações exteriores são elevadas, tornam-se predominantes e a exposição individual é altamente afectada pelas fontes externas.

Em estudos anteriores da exposição ao benzeno utilizando a mesma metodologia decorridos em Rouen em 1997 (Gonzales-Flesca et al., 2000) as concentrações médias de benzeno no ar exterior e a exposição individual apresentaram os valores de 4 e  $10,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. Já em 1999, novamente em Rouen (Kouniali et al. 2003), a mediana da concentração de benzeno no ar exterior foi de  $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e da exposição individual de  $14,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estes valores eram superiores aos valores encontrados no estudo de 2002-2003 ( $1,4$  e  $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), sugerindo que de certa forma, as novas

políticas no que respeita às emissões de benzeno tiveram eventualmente reduzido a exposição da população ao benzeno. No entanto, muitas são ainda as cidades que não respeitam os limites legais, exibindo elevadas concentrações de benzeno no ar exterior devido essencialmente ao tráfego ou às condições meteorológicas locais (Pilidis et al., 2005). Num estudo decorrido em Bucareste em 2003, Perez Ballesta et. al (2006) reportou um valor de mediana nas redondezas da cidade de  $7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e uma mediana da exposição individual de  $11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por outro lado, quando as condições de dispersão são favoráveis, as concentrações de fundo podem ser muito baixas. Noutro estudo, decorrido em Dublin em 2004 (Perez Ballesta et al., 2006), a concentração no ar exterior era de  $1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e a exposição individual de  $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Uma comparação entre a distribuição dos valores de exposição dos pares criança-pai (ou mãe), que constituíram cerca de 28% dos participantes, é mostrado na Fig. 14. Na Fig. 14a) foram representados 16 valores de percentins (de 1 a 95) da exposição das crianças em função da exposição dos pais. Verifica-se que existe uma óptima correlação entre as duas distribuições. O único período em que este grupo esteve exposto às mesmas fontes, foi durante o tempo passado nas habitações. Na Fig. 14b) foram colocados os mesmos dados mas referentes aos restantes participantes não familiares. Apesar de não constituírem “pares”, os pontos distribuem-se pela diagonal do gráfico revelando que até ao valor de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  as distribuições são muito semelhantes. As discrepâncias aparecem apenas a altas concentrações, sendo indicativo de exposições excepcionais (hobbies, abastecimento dos veículos etc., são algumas actividades que poderão justificar estas situações extremas).

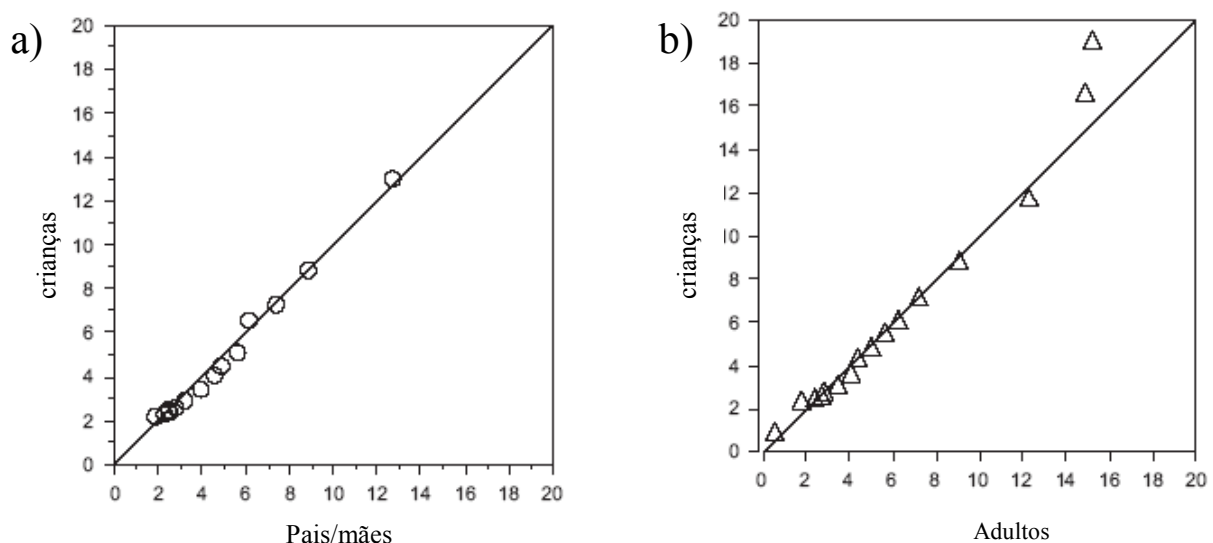


Figura 14 – a) Comparação dos valores de exposição das crianças e pais para os percentins de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90 e 95. b) Comparação dos valores das restantes crianças e adultos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) para os mesmos percentins que em a) [5].

A Fig. 15 mostra a distribuição conjunta dos valores de exposição dos adultos e das crianças. O valor limite da concentração de benzeno no ar ambiente de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , corresponde ao percentil 40, significando que 60% do total da população incluindo crianças, experimentavam valores superiores ao limite, e cerca de 20% estavam expostas ao dobro do valor limite.

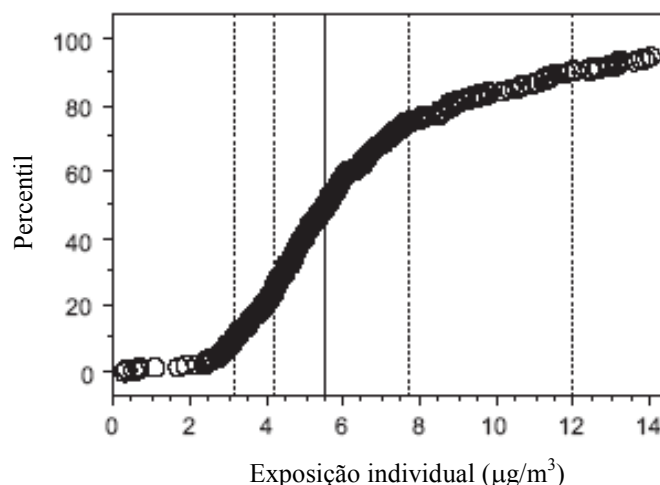


Figura 15 – Análise do percentil dos valores de exposição individual. Todas as quatro cidades, adultos e crianças. As linhas verticais representam da esquerda para a direita os percentis 10, 25, 50, 75 e 90 [5].

As conclusões apresentadas neste estudo foram que rigorosas medidas de prevenção permitiram um contínuo decréscimo das concentrações de benzeno no ar ambiente exterior. As concentrações encontradas nas quatro cidades investigadas preenchem os requerimentos da Directiva Europeia. Dos diários e questionários preenchidos pelos participantes, parece que estes não estavam expostos ao fumo de tabaco ou expostos ao benzeno por motivos profissionais, nem passavam tempo em microambientes poluídos tais como bares, ou cafés, nem muito tempo em deslocações (uso de veículos). No entanto, 60% dos voluntários, incluindo crianças estavam expostos a concentrações acima do valor limite. Sem as restrições colocadas na escolha dos voluntários (isto é, excluindo fumadores activos e passivos, pessoas profissionalmente expostas, e indivíduos que se deslocam muito em veículos) os níveis de exposição seriam muito superiores. Os níveis de exposição eram várias vezes superiores às concentrações encontradas nas redondezas (ar ambiente). Isto significa que as concentrações de benzeno medidas por estações fixas colocadas para representar a qualidade do ar na zona envolvente, não reflectem a concentração média a que a população está exposta. Pode-se concluir que mesmo que a qualidade do ar satisfaça os limites legais, uma grande parte da população pode estar exposta a concentrações superiores aos valores limites. Consequentemente, os riscos para a saúde estimados ligados ao benzeno, em particular para grupos sensíveis como as crianças, são substancialmente maiores do que os estimados usando as medições das estações fixas.

Nas futuras políticas, poderá ser difícil baixar os valores limite para o benzeno no ar ambiente, em áreas mal ventiladas ou devido a restrições técnicas ou económicas. Estes resultados mostraram também que para reduzir a exposição a estes perigosos tóxicos, as políticas de qualidade do ar devem-se focar nos microambientes como os interiores, cuja contribuição é significativa. Tal estratégia, pode levar a uma redução dos riscos para a população em geral, quando nos referimos a poluentes atmosféricos como o benzeno.

Durante os anos de 2002 a 2004 e distribuído por três campanhas, Elbir et al. [56] realizaram um estudo em Izmir (Turquia), no qual foram recolhidas amostras de ar ambiente em dois locais diferentes (zona urbana e suburbana) para determinar as concentrações de vários compostos monoaromáticos clorados e de COV's oxigenados, entre eles o benzeno de forma a tentar identificar as fontes predominantes. Os motivos que levaram à realização destes estudos resultaram dos COV's

serem um grande grupo de compostos que afectam significativamente a química da atmosfera e a saúde humana. Eles desempenham um papel importante na depleção do ozono estratosférico, formação de poluentes tóxicos secundários (exemplo ozono troposférico e peroxiacetilnitrato) e no aumento do efeito de estufa. Os seus efeitos tóxicos e cancerígenos para os humanos foram também referidos. Mais uma vez teve-se em consideração que os COV's podem ser emitidos a partir dos processos de combustão que utilizam combustíveis fósseis, armazenagem e distribuição de produtos petrolíferos, utilização de solventes e outros processos industriais. Nas zonas urbanas, as altas concentrações de COV's são maioritariamente originadas a partir de exaustões dos veículos automóveis e os seus níveis aumentam com o aumento da densidade de veículos. Nestes casos, as concentrações de COV's, no ambiente são afectadas pelo uso de combustíveis, tipo e idade dos veículos, fluxo e velocidades do tráfego, bem como das condições ambientais da cidade. A área metropolitana de Izmir com 2,7 milhões de habitantes é o centro de uma área altamente industrializada, encontra-se junto a Mar Egeu na costa da Turquia e em duas bacias situadas entre três cadeias de montanhas alinhadas perpendicularmente com o mar.

Na área suburbana foram recolhidas 10 amostras consecutivas (5 durante o dia e 5 durante a noite) entre 26 e 30 de Setembro de 2004, numa plataforma de amostragem localizada em Kaynaklar *campus* da Universidade Dokuz Eylul. As amostras foram recolhidas a uma altura de três metros acima do nível do solo e a duração da amostragem variou entre as 10 e 12 horas. Este local está situado a cerca de 10 km sudeste do centro de Izmir. O *campus* era suficientemente afastado de qualquer área industrial, existiam áreas residenciais aproximadamente a 2 km a sudoeste e uma auto-estrada a 0,5 km a sul do local de amostragem, perto existia uma jovem floresta de coníferas. A 45 km situados a noroeste existiam instalações de produção de aço, uma refinaria de petróleo, e uma indústria petroquímica. As instalações industriais mais próximas eram a cerca de 10 km a norte, uma indústria de cimento e a 2 km a este, um depósito de gravilha para pavimentar estradas. Na área urbana, as amostras foram recolhidas junto a uma rua de elevado tráfego em 5-6 Outubro 2002 e 24-25 Janeiro 2004. O local de amostragem situava-se no telhado de um edifício de sete andares, a 50 metros acima da rua. Nove amostras consecutivas foram recolhida em 2002, e outras tantas em 2004.

As amostras foram analisadas tendo-se pesquisado cerca de 60 COV's utilizando GC-MS e vinte e oito compostos foram detectados na maioria das amostras. Os compostos identificados eram quantificados. Para validação da metodologia analítica foram realizados ensaios de recuperação, obtendo-se valores entre 30% (naftaleno) e 105% (bromofórmio), no entanto, e excluindo ainda o estireno (59%), os restantes compostos apresentaram recuperações superiores a 75%.

No que respeita aos resultados, em média, a concentração dos 28 COV's na área urbana era quatro vezes superior às concentrações encontradas na área suburbana. Na área urbana, e nos meses de Inverno o benzeno apresentava concentrações superiores (cerca de 3,1 vezes) ao Verão - 10,40 e 3,31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente. O benzeno aparecia em segundo lugar como composto mais abundante nos meses de Inverno (23,9%), no entanto, nos meses de Verão não apareceu em lugar de destaque. Na área suburbana, o benzeno apresentava uma concentração média de 0,85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e aparecia como o segundo composto mais abundante (7,4%). As exaustões dos veículos automóveis alimentados a gasolina e a gasóleo, foram apresentados como as duas principais fontes de benzeno para a atmosfera nas áreas suburbanas. Nas áreas urbanas as principais fontes de benzeno eram novamente as exaustões dos veículos automóveis alimentados a gasolina. Em segundo lugar apareciam as emissões dos veículos automóveis alimentados a gasóleo, juntamente com o aquecimento das habitações (utilizando de diferentes combustíveis fósseis – carvão, fuelóleo, gasóleo e madeira).

Chulkyu Lee et al, [57] efectuaram um estudo comparativo realizando medições de hidrocarbonetos monoaromáticos e outros compostos em baixas concentrações na atmosfera, utilizando um sistema Long Path (LP) DOAS desenvolvido pela GIST e comparando os resultados obtidos com os resultados encontrados utilizando um cromatógrafo gasoso *on-line*. As medições decorreram na Sejong University em Seul, durante a campanha de 12 de Fevereiro a 14 de Março 2003. O local das medições estava localizado a norte do rio Han, o qual atravessa a cidade de Seul. A universidade de Sejong encontrava-se circundada por um complexo de apartamentos e área comercial, na qual era comum uma circulação intensa de veículos.

O sistema LP-DOAS e o sistema de cromatografia gasosa foram instalados no quarto andar do edifício Youngsil da Sejong University. Um dispositivo retro-reflector foi instalado à distância de 740 metros (e 12 metros acima do solo) durante o período de medições. O GC *on-line* para análises de BTEX recolhia amostras de ar através de um tubo de cobre de 1,5 metros de comprimento. O ar amostrado era concentrado com um dispositivo de dessorção térmica UNITY. O GC *on-line* equipado com detector FID era utilizado para análise dos BTEX termicamente desorvidos.

Não sendo de interesse para este trabalho a descrição das técnicas utilizadas para eliminar as interferências do oxigénio, ozono, e do dióxido de enxofre, na determinação dos hidrocarbonetos monoaromáticos pelo novo sistema, nem das técnicas utilizadas para validar os valores obtidos por esse sistema, interessa aqui, referir os valores encontrados para concentrações de benzeno na atmosfera pelos dois métodos. Como o sistema GC *on-line* operava em intervalos de 1 hora, os dados obtidos pelo sistema LP-DOAS foram tratados da mesma forma, para facilitar a comparação. Nas determinações de benzeno com o sistema DOAS foi encontrado um valor médio de 0,77 ppbv ( $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), enquanto pelo sistema de GC *on-line* a média foi de 0,56 ppbv ( $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Joops P.E. et al. [58] refere que tempos de análise curtos permitem analisar um maior número de amostras diariamente e reduzir os custos. Esta afirmação serviu de ponto de partida para realizar um trabalho cujo objectivo foi otimizar um método de análise rápido, utilizando a técnica de cromatografia gasosa de baixa pressão com detector MS. Para tal foram avaliados diferentes parâmetros os quais influenciam a performance do método, variando também a coluna e os parâmetros de análise do detector. Para comparar os resultados obtidos com o novo método e os métodos convencionais, foram analisados os teores de BTEX no ar ambiente.

As amostras foram recolhidas em diferentes locais da região de Antuérpia (A12 - junto à auto-estrada Antuérpia - Bruxelas, P1 e UIA eram dois locais diferentes no campus universitário, PH – Pothoekstraat era uma área residencial e PB – Prins Boudewijnlaan era um cruzamento de elevada circulação de tráfego). O tempo de amostragem durou 7 dias. Após colheita, as amostras eram analisadas.

Os resultados desta campanha foram:  $6,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (A12),  $<0,010 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (P1),  $3,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (PB),  $<0,010 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (PH) e  $<0,010 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (UIA).

Miranda et. al [59] referem no seu artigo, que a poluição urbana é geralmente composta por partículas do solo arrastadas pelos ventos, matéria particulada com diâmetro aerodinâmico inferior a  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) e inferior a  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), partículas provenientes de processos de combustão,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ , COV e carbono. O dióxido de enxofre a amónia e os óxidos de azoto, são precursores de ácido sulfúrico, bissulfato de amónia, sulfato de amónio, e nitrato de amónio, partículas que

geralmente constituem uma grande fracção das  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ . Os COV's podem participar em reacções resultando em ácido sulfúrico, ácido nítrico, e ozono, e podem ter efeitos carcinogénicos nos humanos.

Os autores, realizaram um estudo com o objectivo de caracterizar o aerossol urbano da região de Campinas – Brasil. A Área Metropolitana de Campinas englobava 19 povoações e cidades com um total de 2,3 milhões de habitantes e uma área de 3654,6 Km<sup>2</sup>. A região é um grande pólo industrial situado a 100 km a noroeste de São Paulo.

Para este estudo, entre 26 Agosto de 2003 e 26 de Agosto de 2004, foram realizadas amostragens do aerossol atmosférico da região de Campinas. Diferentes metodologias e técnicas foram utilizadas para a quantificação de partículas ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ), diversos elementos (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Br, Zr e Pb), iões ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), carbono elementar e de COV's (incluindo benzeno). Foram realizadas medições sazonais de forma a determinar concentrações de Verão e de Inverno. A recolha de amostras de COV's foram realizadas em quatro dias no Verão (9, 10, 11, e 12 de Dezembro) e em quatro dias no Inverno (10, 11, 12, 13 Agosto) das 7:00 às 9:00 durante o pico de trânsito da manhã. As amostras, foram recolhidas numa avenida de elevado tráfego de veículos, situada no centro da cidade. A amostragem foi realizada recorrendo a tubos de adsorção e posterior dessorção térmica, seguindo-se a identificação e quantificação para um sistema analítico constituído por um GC-FID seguido de um espectrómetro de massa (MS).

Como o local de amostragem se situava numa região de intenso tráfego, era espectável que a concentração de COV's fosse maioritariamente afectada pelas actividades urbanas. Das espécies analisadas, o benzeno era um dos compostos que apresentava as mais elevadas concentrações e foi considerado como um dos principais COV's a contribuir para a poluição atmosférica. Comparando os valores de benzeno obtidos no Inverno com os valores obtidos no Verão, os primeiros são superiores aos segundos (o mesmo acontecia com os restantes). As emissões de benzeno podem ser relacionadas com a gasolina líquida, a qual é representada pela gasolina não queimada devido a falhas na ignição, mal carburação ou outros maus funcionamentos do motor.

Para o nosso estudo, apenas tem interesse referir as concentrações de benzeno encontradas, as quais são apresentadas na Tab. 21:

Tabela 21 – Datas, concentração de benzeno, temperatura e humidade relativa obtidos nas medições efectuadas (horas de amostragem das 7:00 – 9:00) nas duas estações, adaptado de [59].

Verão				Inverno			
Data	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	T (°C)	H.R. (%)	Data	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	T (°C)	H.R. (%)
9-12-2003	4,65	20,74	93,45	10-08-2004	10,34	15,78	71,49
10-12-2003	5,43	23,17	83,06	11-08-2004	6,07	15,88	71,57
11-12-2003	2,29	25,06	82,77	12-08-2004	11,11	15,44	68,14
12-12-2003	1,30	22,61	86,77	13-08-2004	11,31	15,62	64,50

Khoder [60] refere que as elevadas taxas de industrialização/urbanização especialmente nos países em desenvolvimento, conduzem ao aumento das emissões de vários tipos de poluentes atmosféricos devido ao uso de combustíveis fósseis. Os COV's, são um grupo de poluentes presentes nas atmosferas urbanas importante para a saúde humana, pois muitos deles são reportados como sendo tóxicos, cancerígenos ou mutagénicos. Adicionalmente, a sua presença na atmosfera, desempenha um papel importante na formação de ozono ao nível do solo, formação de oxidantes fotoquímicos e situações de smog.

O objectivo deste estudo foi medir os níveis de COV's no ar ambiente, em três locais, dois situados em áreas urbanas do Grande Cairo e outro, num local afastado na província rural de Menofiya, e estudar a variação diária da concentração de COV's na localidade mais poluída (Ramsis).

A região do Grande Cairo, está situada a sul do Delta na bacia do rio Nilo. No século passado, a urbanização e industrialização aumentaram rapidamente, causando uma aumento da poluição na atmosfera do Cairo. Na região do Grande Cairo (que engloba as cidade do Cairo, Giza e Shoubra El-Khiema) habitavam mais de 11,3 milhões de habitantes. Cerca de 52% das indústrias, cerca de 40% das instalações de produção de electricidade do Egipto, encontravam-se nesta região, e cerca de 1,30 milhões de veículos circulavam nas estradas do Grande Cairo. Consequentemente, trata-se de uma das megacidades mais poluídas do mundo. Os combustíveis utilizados nos veículos no Grande Cairo são principalmente a gasolina sem chumbo, o gasóleo e alguns veículos usam o GNC. Menofiya era uma das maiores províncias no Delta do Nilo, com uma população de 3,50 milhões de habitantes. A principal actividade dos habitantes era a agricultura e alguma indústria ligeira distribuída por algumas das cidades da província. Tanto Menofiya como o Grande Cairo, estão localizados na região subtropical. Em ambas as cidades, o clima é de forma geral frio, húmido e chuvoso no Inverno (Dezembro a Fevereiro) e caracterizado por elevadas temperaturas, elevada radiação solar, céu limpo e seco durante o Verão (Junho a Agosto). A temperatura durante o período do estudo variou entre os 27 a 36 °C, com média nos 33 °C. Os locais de amostragem no Grande Cairo foram seleccionados de acordo com as densidades de tráfego. O primeiro localizava-se no centro do Cairo (Ramsis), a área mais comercial e com maior intensidade de trânsito no Grande Cairo. O segundo local de amostragem foi numa área urbana em Giza (Haram), localizado a sudoeste do centro da cidade do Cairo, era caracterizada por uma densidade relativamente elevada de tráfego. Cada localização de amostragem ficava perto das principais vias de circulação. Por outro lado, o terceiro local de amostragem, representava uma localidade rural de fundo, na província de Menofiya e chamada de Kafr El-Akram, a cerca de 55 km a norte do Cairo.

As amostras foram recolhidas a cerca de 6 metros de altura do solo. Uma amostra durante o dia (09:00 – 12:00), era recolhida semanalmente, em cada um dos três locais, durante Junho 2004 a Agosto 2004. Adicionalmente, e apenas em quatro dias (uma vez por semana durante Julho) as amostras eram recolhidas com intervalos de 3 horas de amostragem das 9:00 às 21:00 para observar a variação diária de COV's em Ramsis. O período da manhã (09:00-12:00) representava o período onde a taxa das reacções fotoquímicas era a mais baixa e o de maior densidade de tráfego. Das 12:00-15:00 representava o período de maior taxa de mistura vertical (elevadas dispersões) e também o período onde ocorria a maior parte das reacções fotoquímicas. O período do entardecer 15:00-18:00 a taxa das reacções fotoquímicas decresce relativamente ao período anterior e é o segundo pico de tráfego elevado, e das 18:00-21:00 a taxa das reacções fotoquímicas torna a diminuir e a densidade de tráfego também era baixa.

Os valores mínimos, máximos, mediana e média aritmética dos COV's medidos são apresentados no artigo, mas apenas vamos dar importância ao benzeno - os valores relativos ao

benzeno são apresentados na Tab. 22. Desta tabela podemos verificar que as concentrações mais elevadas foram encontradas nas áreas urbanas e a concentração mais baixa na área rural.

Tabela 22 – Concentrações de benzeno durante o dia, nos três locais de amostragem (valores das 12 horas), adaptado de [60].

	<b>Ramsis</b>	<b>Haram</b>	<b>Kafr El-Akram</b>
<b>nº determinações</b>	12	12	12
<b>C<sub>min.</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	72,35	33,33	3,10
<b>C<sub>máx.</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	107,37	58,56	10,91
<b>mediana (µg/m<sup>3</sup>)</b>	87,45	46,54	4,40
<b>C<sub>méd.</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	87,20	46,23	5,81
<b>d.p. (µg/m<sup>3</sup>)</b>	10,07	7,37	2,61

A concentração média de benzeno (87,20 µg/m<sup>3</sup>) em Ramsis era 1,89 vezes superior à concentração encontrada em Haram (46,23 µg/m<sup>3</sup>) e 15,01 vezes à concentração de Karf El-Akram (5,81 µg/m<sup>3</sup>). Os níveis elevados de concentração de benzeno encontrada em Ramsis resulta desta localidade ter um tráfego muito intenso, pois tratava-se da área de maior comércio e tráfego pesado no Grande Cairo. No presente estudo, foram encontradas correlações positivas entre a temperatura durante o dia e as concentração de COV's medidas em Ramsis e Haram. Estes resultados confirmavam que elevadas temperaturas causavam maiores evaporações de gasolina. O aumento do tráfego, aumentava tanto as emissões pela exaustão, como as emissões por evaporação. As emissões dos veículos automóveis foram identificadas como as maiores fontes de COV's.

De acordo com a estimativa da WHO, em que uma exposição durante toda a vida a uma concentração de 1 µg/m<sup>3</sup> de benzeno provoca cerca de seis casos de leucemia por milhão de habitantes, para uma cidade como o Grande Cairo com uma população de cerca de 11,30 milhões de habitantes e uma concentração média de 67 µg/m<sup>3</sup>, cerca de 4542 casos adicionais de leucemia podiam ser esperados na cidade. Esta aproximação mostra a importância que pode ter os elevados níveis de benzeno no Grande Cairo, e a necessidade de aplicar medidas de controlo de poluição de emissão de COV's na cidade.

A contribuição individual de COV's em cada cidade, mostrou que o benzeno em Ramsis ocupava a quarta posição, representando cerca de 10,28% dos COV's, em Haram representou 10,64% (quarta posição) e em Karf El-Akram 15,12 % (terceira posição). Também se verificou que a distribuição dos compostos aromáticos (apenas) em Ramsis e em Haram foram muito semelhantes, o que implica uma fonte similar nos dois locais – as emissões dos veículos automóveis são a fonte predominante. Na localidade rural Kafr El-Akram a distribuição dos compostos aromáticos mostrou uma distribuição diferente das áreas urbanas, sugerindo uma natureza consideravelmente diferente na origem da poluição por COV's, uma vez que a área rural é muito distante de fontes pontuais e não existem muitas fontes antropogénicas de COV's. Os rácios entre as concentrações dos diferentes compostos aromáticos estudados sugere que a poluição em Karf El-Akram, não era proveniente de uma fonte local, mas transportada das cidades das redondezas pois os isómeros dos xilenos (mais reactivos) já tiveram tempo de reagir sofrendo fotodegradação, mas eram na mesma, de origem de tráfego automóvel.



Neste trabalho foi feito uma comparação dos resultados de BTEX com os valores obtidos noutras cidades. Relativamente ao benzeno o valor encontrado no Grande Cairo era muito superior aos valores encontrados em Manila, Bangkok, Santiago, São Paulo, Caracas, Sydney, Roma, Osaka, Hong Kong e superiores ao valor em Izmir.

Os resultados deste estudo, indicavam que os elevados níveis de COV's (benzeno incluído) no Grande Cairo, eram suficientes para representarem um risco para a população e estudos mais aprofundados por períodos maiores e durante as quatro estações do ano eram necessários para melhor quantificar o problema. Adicionalmente, era necessário adoptar medidas drásticas de prevenção no que se refere aos veículos automóveis, ou por redução do tráfego, ou introduzindo dispositivos de controlo das emissões, para reduzir os níveis de COV's (benzeno incluído) no ar ambiente do Grande Cairo.

Yassaa et al. [61] referem que actualmente os hidrocarbonetos aromáticos representam cerca de 30% de todos os hidrocarbonetos não metânicos no ar urbano. A principal fonte de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (MAHs) nestas áreas é a produção antropogénica.

Neste trabalho os locais de amostragem escolhidos foram: 1) o maior túnel de Roma localizado no coração da cidade de Roma, 2) uma rua - Viale di Liegi - caracterizada por grande circulação de tráfego situada no centro da cidade de Roma, 3) um grande parque verde em Vila-Ada, situada a cerca de 15 km de centro de Roma e 4) a localidade de Montelibretti localizada a cerca de 30 km de Roma e caracterizada por muito baixo tráfego.

As fontes automóveis são muito difíceis de estimar a partir de experiências laboratoriais, devido às diferenças nos tipos de veículos, combustíveis, e condições de condução nas estradas. Uma atmosfera de um túnel proporciona as condições apropriadas para as medições *in situ*, da composição média das emissões dos veículos, porque as concentrações medidas nas exaustões dos veículos são significativamente superiores aos níveis encontrados no ar ambiente. Os túneis, também oferecem a vantagem de permitir uma previsão exacta da composição, do tráfego e o volume para o qual são emitidas essas exaustões. Por estas razões, o ar do túnel foi escolhido neste estudo como representativo das emissões directas dos veículos automóveis.

Os valores obtidos em cada local de amostragem são apresentados na Tab. 23. Em cada local e durante a mesma jornada, foram recolhidas três amostras em torno das 10:00 da manhã.

Tabela 23 – Concentração de benzeno medidas no ar no interior do túnel, e no ar ambiente em Viale di Liegi (V. Di Liegi), Vila Ada (V. Ada) e em Montelibretti (MTL), adaptado de [61].

	Local			
	Túnel	V. di Liegi	V. Ada	MTL
$C_{\text{méd.}} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$	68	35	2,7	0,5

Esteve-Turrillas et. al [8] referem a inalação, como a principal fonte de exposição dos humanos aos BTEX. Os ocupantes dos veículos automóveis estão expostos a concentrações de benzeno que podem variar de 13 a 560  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Os dispositivos com membranas semipermeáveis (SPDMs), podem ser uma alternativa para a amostragem de poluentes no ar e têm sido largamente utilizadas como amostradores passivos de compostos orgânicos na água. O objectivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia simples e rápida, para a determinação de BTEX no ar, baseado na sua acumulação em SPDMs, seguida de análise directa em GC-MS utilizando a técnica de headspace. Para testar a metodologia em pleno campo, foram recolhidas amostras dentro de veículos e junto a estações de abastecimento de combustíveis.

Após a optimização de todos os parâmetros, foram colocados dispositivos de SPDMs no interior de vários veículos junto ao espelho retrovisor durante 24 horas. Os resultados obtidos (Tab. 24) após análise variaram de 1,7 a 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estes valores estão de acordo com os resultados encontrados na literatura e a sua variação pode ser explicada em função do isolamento do compartimento, relativamente a fugas de gasolina e fumos.

Tabela 24 – Concentrações de benzeno encontradas após longa exposição (24 horas) do SPDMs no interior de vários veículos, adaptado de [8].

Nº amostra	Volume ar ( $\text{m}^3$ )	$C_{\text{benz.}} \pm \text{d.p.}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	2,7	$1,72 \pm 0,06$
2	3,0	$3,0 \pm 0,1$
3	2,9	$5,4 \pm 0,1$
4	2,7	$18,3 \pm 0,3$
5	3,0	$16,0 \pm 0,7$
6	2,9	$3,9 \pm 0,4$
7	2,6	$40 \pm 4$
8	2,7	$44 \pm 5$
9	3,0	$6,1 \pm 0,7$
10	2,9	$32 \pm 3$
11	2,6	$16 \pm 3$

Durante os abastecimentos da viatura os participantes usaram o dispositivo dependurado na roupa durante apenas o tempo de abastecimento. Os valores obtidos (Tab. 25), variaram de não detectáveis até 4,9  $\text{mg}/\text{m}^3$  para o benzeno. Estes valores dependem do tipo de fuel, do tempo que durou o abastecimento e das condições atmosféricas. Os resultados obtidos mostram os riscos de instalar estações de abastecimento na vizinhança de áreas habitacionais. A baixa qualidade do ar inalado pelos operadores de bombas de gasolina é uma séria desvantagem do abastecimento das viaturas por operadores inexperientes e desprotegidos.

Tabela 25 – Concentrações de benzeno junto a várias estações de serviços durante o abastecimento de veículos, adaptado de [8].

Nº amostra	Situação	tempo (min)	C <sub>benz.</sub> ± d.p. (µg/m <sup>3</sup> )
12	Junto à estação	9	< L.D.
13	Junto à estação	20	< L.D.
14	Junto à estação	40	150 ± 40
15	Abastecimento (5L gasolina)	2	330 ± 9
16	Abastecimento (10L gasolina)	3	4900 ± 200
17	Abastecimento (20L gasolina)	4	1670 ± 40
18	Abastecimento (5L gasóleo)	4	1900 ± 40
19	Abastecimento (10L gasóleo)	3	2320 ± 80
20	Abastecimento (20L gasóleo)	6	1100 ± 100

L.D. - limite de detecção

Lai et al. [23] procuraram identificar as principais causas que interferem na exposição ao benzeno nos ambientes de interiores. Para tal, foram medidas concentrações nos interiores de habitações em seis cidades europeias diferentes: Atenas, Basileia, Helsínquia, Milão, Oxford e Praga. Os resultados foram tratados de forma a melhorar a compreensão de como os níveis de benzeno variam, aumentando a informação, de forma a permitir fazer melhores estimativas dos níveis de exposição da população em geral.

Foram efectuadas medições em dois dias consecutivos das concentrações nos interiores e exteriores das habitações dos participantes adultos. As medições cobriram todas as estações de 1996 a 2000 nas seis cidades referidas. As amostras eram recolhidas desde a hora em que o participante normalmente chegava do trabalho, até à hora em que o participante saía para o trabalho. As amostras eram recolhidas em tubos de adsorção activa de COV's. As amostras eram depois analisadas no laboratório VTT Chemical Technology (em Espoo, Finlândia) utilizando GC-MS. As amostras com tempo de amostragem menor de 10 horas eram excluídas. Aos participantes foram entregues diários para descreverem as actividades durante o dia e a exposição a que estiveram sujeitos.

Foi utilizado um método de regressão múltipla para estabelecer as causas que intervêm nos níveis de benzeno nos interiores das habitações nestas cidades. Quarenta causas possíveis foram consideradas, incluindo as condições meteorológicas, os hábitos de fumar, o uso de fogões a gás, tipos de aquecimentos, hábitos de cozinhar, tipos de ventilação, condições do tráfego nas redondezas, uso de certos produtos químicos em casa, tipos de mobília etc. Foram utilizadas várias técnicas de modelação de forma a relacionar as diversas causas com os valores de benzeno.

Das quarenta variáveis, os níveis exteriores de benzeno, a temperatura exterior, a velocidade do vento, o uso de produtos anti-traça, e o número de cigarros fumados por dia dentro das casas, foram os factores seleccionados da análise prévia do grupo e pelos métodos de regressão mista e foram

depois incluídos num outro método de análise mais específico. Estes factores foram considerados os mais significativos nas concentrações de benzeno no interior das casas nas seis cidades.

Este estudo mostrou que o aumento dos níveis de benzeno no exterior estavam significativamente associados a um aumento dos níveis de benzeno nos interiores em Basileia, Helsínquia, Milão e Oxford. O aumento da temperatura exterior, estava significativamente associado com a diminuição dos níveis de benzeno nos interiores em Milão e Praga. O aumento da velocidade do vento, estava significativamente associado com a diminuição dos níveis de benzeno em Milão e Oxford. O uso de produtos anti-traça em casa, estava significativamente associado a um nível elevado de benzeno nos interiores em Helsínquia mas a níveis baixos em Atenas e Milão. O número de cigarros consumidos por dia dentro das casas, estava associado com elevados níveis em todas as cidades.

As correlações entre as possíveis causas e os verdadeiros valores, permitiram obter um modelo que nos dá um valor estimado da concentração de benzeno no ar no interior das habitações que difere em  $1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  do valor médio, resultante das medições efectuadas no interior das habitações em cada uma destas seis cidades.

Os resultados do modelo de previsões usando as causas estatisticamente com significado, indicaram que dificilmente uma alteração na concentração de benzeno num ambiente interior, é linear com uma variação de uma unidade em alguma das causas, e que estas relações são diferentes para cada cidade.

Para a variável “fumar dentro das habitações”, foram encontradas relações positivas não lineares para todas as cidades (aumentos lentos no início mas depois aumentos gradualmente mais rápidos). As curvas representativas destas relações para cada cidade, eram paralelas umas às outras, sendo que a distância horizontal entre as curvas era devida aos diferentes níveis de fundo verificado nas diferentes cidades. No entanto, a concentração de benzeno no interior, aumentava cerca de 16-17% por cada cigarro fumado a mais; esta variação verificava-se em todas as cidades.

A presença de relações não lineares entre as concentrações de benzeno e as suas causas, incluindo a concentração exterior de benzeno, temperatura exterior, velocidade do vento, indicam que uma variação de uma unidade nas concentrações de ambientes interiores não podem ser simplesmente estimadas, por uma variação proporcional numa das causas e o padrão de relacionamento pode ser diferente em diferentes cidades. Estas descobertas são importantes na estimativa de valores de benzeno nos ambientes interiores a partir da monitorização das concentrações nos exteriores, e no desenvolvimento de linhas mestres para a qualidade do ar interior baseado nestes dados.

### 3 – MÉTODOS DE ANÁLISE

São vários os métodos de análise existentes para a determinação da concentração de benzeno no ar ambiente. O CEN [62], refere vários métodos para a determinação de benzeno no ar atmosférico, aprovados como métodos de referência. Os métodos em estudo pelo Grupo de Trabalho 264 de CEN são os seguintes:

Método prEN 14664-1: Qualidade do ar ambiente: Método padrão para a determinação da concentração de benzeno – Parte 1: Amostragem de ar com ajuda duma bomba, seguida de dessorção térmica e análise por cromatografia gasosa;

Método prEN 14662-2: Qualidade do ar ambiente: Método padrão para a determinação da concentração de benzeno – Parte 2: Amostragem de ar com ajuda duma bomba, seguida de dessorção com solvente e análise por cromatografia gasosa;

Método prEN 14662-3: Qualidade do ar ambiente: Método padrão para a determinação da concentração de benzeno – Parte 3: Amostragem de ar com ajuda duma bomba automática, seguida de análise por cromatografia gasosa *in situ*;

Método prEN 14662-4: Qualidade do ar ambiente: Método padrão para a determinação da concentração de benzeno – Parte 2: Amostragem de ar por difusão, seguida de dessorção térmica e análise por cromatografia gasosa;

Método prEN1466-5: Qualidade do ar ambiente: Método padrão para a determinação da concentração de benzeno – Parte 2: Amostragem de ar por difusão, seguida de dessorção com solvente em análise por cromatografia gasosa;

Outro método de amostragem e análise é o NIOSH 1501 do Manual of Analytical Methods [63]. Outros métodos existentes para amostragem de benzeno no ar atmosférico são apresentados no documento da autoria da USEPA [1]. Neste documento são apresentados os seguintes métodos:

- i) Método USEPA 0030: Volatile Organic Sampling Train (VOST) com Método EPA 5040/5041: Analysis of sorbent Cartridges from VOST;
- ii) Método USEPA 18: Medições de Compostos Orgânicos Gasosos por Cromatografia Gasosa;
- iii) Método USEPA T0-1: Determinação de Compostos Orgânicos Gasosos Voláteis no Ar Ambiente usando Tenax® Adsorption e Cromatografia Gasosa / Espectroscopia de Massa;
- iv) Método USEPA T0-2: Determinação de Compostos Orgânicos Gasosos Voláteis no Ar Ambiente com dispositivo de Carvão Molecular Adsorvente e Cromatografia Gasosa / Espectroscopia de Massa;
- v) Método USEPA T0-14: Determinação de COV's no Ar Ambiente usando SUMMA Passivated Canister Sampling e análise por Cromatografia Gasosa;
- vi) USEPA Exhaust Gas Sampling System, Federal Test Procedure (FTP);

### 3.1 – MÉTODO NIOSH 1501

Este método é aplicável aos seguintes compostos aromáticos quando presentes no ar ambiente: benzeno; tolueno; cumeno;  $\alpha$ -metilestireno; estireno; viniltolueno; p-tertbutiltolueno; etilbenzeno; naftaleno; xilenos (orto, meta, para).

O método consiste na adsorção destes compostos quando presentes no ar, num material adsorvente. Os compostos serão posteriormente dessorvidos num solvente apropriado e a solução assim obtida, será analisada por cromatografia gasosa com detector FID.

O material adsorvente consiste em carvão activado, que constitui o enchimento dos tubos de vidro utilizados para amostragem. Através destes tubos faz-se passar um caudal constante de ar, durante um determinado período de tempo. Com a passagem do ar no tubo, o benzeno (e os restantes compostos) são adsorvidos no carvão activado. A circulação do ar através do tubo é conseguida pela existência de uma bomba a aspirar o caudal de ar desejado. Os tubos de amostragem são constituídos por duas porções de carvão activado (100 mg e 50 mg) existentes na parte anterior e posterior do tubo, separadas por uma porção de espuma de poliuretano.

Após a recolha da amostra (as extremidades dos tubos devem ser tapadas imediatamente após a recolha e até análise), a dessorção é realizada utilizando 1 ml de CS<sub>2</sub>, durante 30 minutos com agitação ocasional, sendo que as duas porções de carvão activado existentes no tubo são tratadas separadamente.

O volume de amostra injectado é de 5  $\mu$ l, o gás de arraste utilizado pode ser azoto ou hélio a um caudal de 25 mL/min. A coluna indicada no método é de vidro 3,0 m x 2 mm, 10% OV-275 com 100/120 mesh Chromsorb W-AW ou equivalente. A temperatura do injector é de 225 °C e a do detector é 225 °C. Para esta coluna, e para uma temperatura da coluna de 50 °C o tempo de retenção do benzeno é de 2,5 min.

Após análise calcula-se a massa de benzeno adsorvida em cada porção de carvão activado (entra-se em consideração com a correcção a efectuar devido à eficiência da dessorção) e determina-se a concentração do benzeno através da seguinte fórmula:

$$C = \frac{(W_f + W_b - B_f - B_b) \times 10^3}{V} \quad [3.1]$$

Sendo que C: concentração do benzeno no ar ambiente (mg/m<sup>3</sup>); W<sub>f</sub>: massa de benzeno presente na porção anterior do tubo de carvão do ensaio (mg); W<sub>b</sub>: massa de benzeno presente na porção posterior do tubo de carvão do ensaio (mg); B<sub>f</sub>: massa de benzeno presente na porção anterior do tubo de carvão do branco (mg); B<sub>b</sub>: massa de benzeno presente na porção posterior do tubo de carvão do branco (mg); V: volume de ar analisado (dm<sup>3</sup>)

Caso se verifique que W<sub>b</sub> > W<sub>f</sub>/10, o ensaio tem de ser rejeitado, pois pode ter ocorrido perda de analito que tenha atravessado o sistema de recolha sem ficar adsorvido devido a saturação do carvão activado. Apenas os tubos em que não se verifica esta condição, devem ser utilizados no cálculo da concentração de benzeno no ar ambiente.

### 3.2 – MÉTODO USEPA 0030 - *VOST*

O método *VOST*, é adequado para amostrar COV's de efluentes de chaminés de incineradoras de resíduos perigosos, mas pode ser utilizado para uma variedade de fontes estacionárias. O método *VOST* foi desenhado para amostragem de compostos orgânicos com ponto de ebulição compreendido entre 30 °C a 100 °C, no entanto, vários compostos com p.e. superior a 100 °C podem também ser amostrados por este método. O benzeno como apresenta um p.e. de 80,1 °C pode ser amostrado por este método. O método 0030 pode ser aplicado ao benzeno para concentrações deste composto compreendidas entre 10 a 100 ppbv. Se a concentração da amostra é superior a 100 ppbv, pode ocorrer a saturação do aparelho. Nestes casos deve ser usado outro método. O método 0030 é muitas vezes utilizado juntamente com o método de análise 5040/5041.

Na maioria dos casos são amostrados 20 litros do efluente da chaminé a um fluxo de 1 L/min, utilizando uma sonda aquecida.

A corrente gasosa é arrefecida a 20 °C por passagem através de um condensador arrefecido a água, e os compostos orgânicos voláteis são recolhidos num par de resinas que os adsorvem. Os líquidos condensados são colhidos num frasco colocado entre as duas resinas. A primeira porção de resina contém cerca de 1,6 g de Tenax® e a segunda contém cerca de 1 g de Tenax® e 1 g de carvão à base de petróleo (SKC lote 104 ou equivalente), 3:1 por volume.

As cargas de Tenax® são termicamente dessorvidas e analisadas por GC/MS, bem como os condensados recolhidos, como é especificado no Método USEPA 5040/5041. A análise deve ser efectuada dentro de um período de 14 dias após amostragem.

A sensibilidade do Método 0030 depende do nível de interferências na amostra e da presença de níveis detectáveis de benzeno nos brancos. As interferências ocorrem principalmente da contaminação das resinas antes ou após a utilização. Muitas interferências são devidas à exposição a elevadas concentrações de benzeno no ar ambiente nos locais das fontes estacionárias e à exposição dos materiais adsorventes a vapores do solvente antes da montagem do equipamento.

Uma das desvantagens deste método, é o facto de como toda a amostra é analisada, não se podem realizar análises em duplicado, no entanto, isso aumenta a sensibilidade do método. Outra vantagem deste método é que a humidade não afecta grandemente a capacidade adsorvente do material utilizado.

#### 3.2.1 - MÉTODO USEPA 5040/5041

Ao conteúdo dos cartuchos adsorventes (utilizados no método anterior) é injectado um padrão interno. Seguidamente os cartuchos são desorvidos termicamente durante 10 min a 80 °C com azoto isento de compostos orgânicos, ou hélio (a um fluxo de 40 L/min, o qual borbulhou previamente através de 5 mL de água isenta de compostos orgânicos), e retidos em material adsorvente. Após 10 minutos de dessorção, o material adsorvente é rapidamente aquecido a 180 °C, com passagem do gás de arraste directamente para o GC/MS. Os compostos orgânicos voláteis são separados por cromatografia gasosa com programa de temperaturas e detectados por espectrometria de massa de

baixa resolução. As concentrações de compostos orgânicos são calculadas usando a técnica do padrão interno.

Os cartuxos de Tenax® devem ser analisados dentro de 14 dias após a colheita da amostra. O limite de detecção para a espectrometria de massa de baixa resolução utilizando este método é geralmente de cerca de 10 a 20 ng ou 1 ng/L (3 ppbv).

A principal diferença entre os métodos EPA 5040 e 5041, é a utilização de diferentes colunas. No método EPA US5041 é utilizada uma coluna capilar de diâmetro largo (como exemplo 30 m DB-624), enquanto no método USEPA 5040 necessita de uma coluna de aço inoxidável (1.8 x 0,25 cm I.D. 1 % SP-1000 de 60/80 mesh Carbopack B).

### 3.3 – MÉTODO USEPA 18

O método USEPA 18, é o método de eleição para a medição de elevadas concentrações de benzeno de uma fonte (desde aproximadamente 1 ppmv até ao ponto de saturação de benzeno no ar). No Método 18, uma amostra do ar a ser analisado é aspirado para uma ampola de aço inoxidável ou de vidro, ou para um saco de Tedlar® ou um saco aluminizado Mylar®. Os sacos de Tedlar® têm sido utilizados desde há algum tempo na amostragem e análise de fontes de emissão de poluentes. O custo de uma saco de Tedlar® é relativamente baixo, e a análise por cromatografia gasosa é mais fácil do que quando a amostra é recolhida num tubo de aço inoxidável, pois durante o processo de obtenção da amostra não é requerida pressão. O saco completamente vazio (é feito o vácuo previamente) é colocado dentro de um contentor rígido, à prova de fugas. O saco é depois ligado por uma tubagem de Teflon® a uma sonda de amostragem (de aço inoxidável, vidro Pyrex®, ou Teflon®) a qual é colocada no centro da chaminé ou ao ar que se deseja amostrar. A amostra é obtida, bombeando o ar existente no contentor rígido permitindo desta forma encher o saco (por diminuição da pressão existente no espaço entre o saco e o contentor rígido).

A amostra é depois analisada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Baseado nos estudos de validação de campo e de laboratório, é recomendado que a análise seja efectuada dentro de um período de 30 dias após a recolha da amostra. Uma coluna recomendada é a coluna de empacotamento de 8 ft 1/8 in. O.D. de aço inoxidável, com 1% de SP-1000 em 60/80 carbopack B. No entanto, o operador de cromatografia gasosa deve escolher a coluna e as condições de análise que providenciam a melhor resolução com um tempo mínimo de análise para o benzeno. Hélio ou azoto devem ser utilizados como gás de arraste a um fluxo que optimize a resolução

As áreas dos picos correspondendo ao tempo de retenção do benzeno, são medidas e comparadas com as áreas dos picos obtidos para um conjunto de misturas gasosa de concentração padrão de benzeno. O limite de detecção deste método varia de 1 ppm até ao valor limitado pela saturação do detector FID ou sobrecarga da coluna. No entanto, o limite superior pode ser estendido pela diluição dos gases amostrados com um gás inerte ou utilizando menores volumes de amostra.

A EPA's Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory produziu uma versão modificada do Método 18 para amostragem de fontes estacionárias. Uma diferença do método original é na taxa de recolha da amostra, a qual é reduzida para permitir a recolha de volumes de amostra mais facilmente manuseáveis. Pela redução do volume de amostra podem-se usar sacos de Tedlar® de volumes inferiores ao tradicional de 25 litros (ou maiores) os quais não são muito práticos em trabalho de campo, especialmente quando é necessário recolher um grande número de



amostras. A segunda alteração é a introdução de um meio filtrante para remover os líquidos (humidade ou outros líquidos de arraste) que a amostra possa conter, o que melhora a precisão da quantificação do benzeno.

A vantagem do Método 18 da USEPA é que é rápido e relativamente económico. No entanto, requer um laboratório de cromatografia bem equipado e um analista com bastante experiência.

### 3.4 - METODO TO-01

A concentração de benzeno no ar ambiente pode ser determinada utilizando o Método TO-1 da USEPA do *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. Este método é utilizado para a recolha e determinação de compostos orgânicos apolares, voláteis (hidrocarbonetos aromáticos ou hidrocarbonetos clorados) que possam ser capturados em Tenax® e determinados por técnicas de dessorção térmica. Os compostos determinados por este método têm pontos de ebulição compreendidos entre os 80 °C e os 200 °C.

O Método TO-1 pode medir concentrações de benzeno de 3 a 150 ppbv. As vantagens e desvantagens são aproximadamente as mesmas do Método VOST, e os custos são comparáveis.

Neste método, o ar ambiente é aspirado através de um cartucho, o qual contém aproximadamente 1 a 2 gramas de Tenax®. O benzeno fica retido no cartucho de Tenax®, o qual é depois selado e enviado para análise no laboratório, utilizando a técnica de GC/MS, de acordo com o procedimento descrito no Método 5040 da USEPA.

O tempo exacto de corrida, fluxo de amostragem e volume de amostra varia de fonte para fonte dependendo das concentrações esperadas e do limite de detecção requerido. Tipicamente, são amostrados 10 a 20 litros de ar ambiente. Para o Tenax® o volume de saturação do benzeno é de 19L/g a 38 °C. A análise deve ser realizada dentro de um período de 14 dias após a recolha da amostra. É recomendado uma coluna capilar (sílica fundida SE-30 ou OV-1) de diâmetro interno de 0,3 mm e um comprimento de 50 m. O MS identifica e quantifica os componentes por fragmentação de massa ou padrões característicos de iões. A identificação dos componentes é realizada utilizando uma livreria de informação, baseada no tempo de retenção da GC e características espectrais obtidas na análise.

### 3.5 - MÉTODO TO-02

O Método TO-2 é utilizado para a recolha e determinação de compostos orgânicos altamente voláteis, apolares (cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, benzeno, tolueno) que possam ser capturados num cartucho contendo um crivo de carvão molecular e determinados por técnicas de dessorção térmica. Os compostos determinados por esta técnica apresentam pontos de ebulição compreendidos entre os 15°C e os 120°C. O Método TO-2 apresenta as mesmas vantagens e desvantagens que o Método VOST.

Neste método, o ar ambiente é aspirado através de um cartucho contendo 0,4 g de Carvão Molecular adsorvente. O cartucho é depois analisado em laboratório utilizando um fluxo de ar seco para remover a humidade adsorvida e hélio para purgar a amostra ao mesmo tempo que se aquece o

cartucho de 350 °C a 400 °C. Os compostos orgânicos dessorvidos são recolhidos e arrefecidos com um gás criogénico, sofrem uma evaporação *flash* para serem enviados para um GC-MS. Apenas técnicas de cromatografia gasosa capilar devem ser utilizadas. A temperatura na coluna do GC aumenta no tempo, e é controlada por um programa de temperaturas e os compostos são extraídos da coluna tendo por base o seu ponto de ebulição. O MS identifica e quantifica os compostos devido aos padrões de fragmentação de massa que sofrem. A identificação dos componentes é realizada utilizando uma livreria de informação, baseada no tempo de retenção da GC e características espectrais obtidas na análise. As principais interferências são os isómeros estruturais.

### 3.6 – MÉTODO TO-14

Concentrações de benzeno no ar ambiente podem também ser determinadas utilizando o Método TO-14 da USEPA do *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. Este método baseia-se na recolha de uma amostra de ar completo (e não apenas na retenção dos componentes a analisar) numa ampola de aço Inoxidável passivado SUMMA®.

Este método é aplicável para compostos específicos semivoláteis e voláteis que se testaram e se determinou serem estáveis quando armazenados em caixas a pressões inferiores ou superiores à pressão atmosférica. O benzeno foi medido com sucesso, em níveis de ppbv utilizando este método.

O ar é aspirado através de um trem de amostragem para uma ampola de amostragem SUMMA® à qual previamente se fez o vazio. A ampola é depois ligada ao sistema analítico. O vapor de água que a amostra possa conter, é removido por um secador *Nafyon*, e os compostos orgânicos são concentrados num dispositivo arrefecido por um sistema criogénico. O sistema criogénico é depois removido, e a temperatura da amostra aumentada de forma a esta ser injectada numa coluna de um GC. A temperatura na coluna do GC aumenta no tempo controlada por um programa de temperaturas e os compostos são eluados da coluna tendo por base o seu ponto de ebulição para um detector.

A escolha do detector depende da especificidade e sensibilidade requerida pela análise. Detectores não específicos sugeridos para o benzeno incluem o detector FID com um limite de detecção de 4 ppbv e detector de fotoionização, que são cerca de 25 vezes mais sensíveis que os FID. Detectores específicos incluem os MS. Os erros de identificação podem ser reduzidos utilizando vários detectores simultaneamente. A coluna recomendada para o Método TO-14 é uma HP OV-1 capilar com 0,32 mm de I.D. e com revestimento de 0,88 µm de metil silicone ou equivalente. As amostras devem ser analisadas dentro de um período de 14 dias após amostragem. Uma das vantagens do Método TO-14 é que podem ser realizadas várias análises numa mesma amostra.

### 3.7– FEDERAL TEST PROCEDURE

O método mais utilizado para amostragem das emissões provenientes da exaustão de veículos é o método *Federal Test Procedure (FTP)*, o qual foi desenvolvido em 1974. O Método FTP utiliza o programa denominado *Urban Dynamometer Driving Schedule*, o qual tem 1972 segundos de duração. Um veículo automóvel é colocado num suporte (chassis) contendo um dinamómetro, onde é colocado em funcionamento, de acordo com o seguinte esquema de tempos:

505 segundos após um arranque a frio; 867 segundos de uma circulação contínua; 505 segundos após um arranque a quente.

As exaustões do veículo são recolhidas num saco de Tedlar® durante as três etapas do teste.

O método mais utilizado para recolher as emissões do veículo para o saco é utilizando um tubo de diluição de amostras idêntico ao sistema utilizado para medir poluentes críticos de fontes móveis. As técnicas de diluição são usadas para amostragem das emissões de veículos porque, em teoria, a diluição ajuda a simular as condições verificadas quando essas emissões condensam e reagem na atmosfera. As exaustões do veículo são introduzidas numa câmara onde os gases são recolhidos e misturados com um fornecimento de ar filtrado para diluir a amostra. A corrente diluída circula a uma velocidade mensurável através do tubo de diluição e é amostrada isocineticamente.

A principal vantagem da utilização de um tubo de diluição é que aos gases de emissão do veículo é possível provocar uma reacção e condensação na superfície de partículas antes da recolha da amostra, obtendo-se assim uma composição dos gases semelhante à que ocorre na atmosfera. Outra vantagem é que a configuração do tubo de diluição permite a monitorização em simultâneo de hidrocarbonetos, dióxido de carbono, CO, e NO<sub>x</sub>.

## **4 – PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 – PROCEDIMENTOS E LOCAIS DE AMOSTRAGEM**

Foi seguido como orientação para procedimento de amostragem e análise o Método NIOSH 1501 [63]. Os tempos de duração da amostragem, e o caudal de aspiração, foram inicialmente escolhidos de acordo com as indicações do método. No entanto, e com a obtenção dos primeiros resultados o valor de caudal e o tempo de recolha de amostras foram otimizados de forma a se obterem valores de concentração possíveis de serem lidos nas curvas de calibração preparadas, os tempos de amostragem não serem demasiado longos nem demasiado curtos, de forma a não se obterem massas de benzeno nem demasiado elevadas (podendo mesmo levar à saturação do carvão) nem demasiado pequenas dando origem a falsos negativos.

Foram seguidas as instruções de utilização da bomba. A instalação foi montada, utilizando um tubo de carvão com as extremidades cortadas (apenas para acerto do caudal) e o caudal foi regulado com recurso a uma válvula de ajuste de caudal e de um rotâmetro. Para caudais inferiores a 0,75 L/min foi utilizado uma válvula e um rotâmetro externos, para caudais superiores a 0,75 L/min foi utilizado a válvula e o rotâmetro integrados na própria bomba. Após acertar o caudal, o rotâmetro externo (caso tenha sido utilizado) e o tubo de carvão usado para acerto do caudal foram retirados da instalação e substituídos pelo tubo de amostragem propriamente dito (ao qual foram cortadas as extremidades imediatamente antes de ser colocado). A bomba foi colocada em funcionamento durante o período de tempo definido. Ao fim do período de amostragem, a bomba foi desligada, o tubo de amostragem retirado da instalação e rapidamente tapado com as respectivas tampas.

Simultaneamente e durante as operações de corte das extremidades do tubo de amostragem e depois durante a recolha do tubo de amostragem e o tapar do mesmo, foi efectuado um ensaio em branco com outro tubo o qual foi tratado da mesma forma que o tubo de amostragem, mas que permaneceu tapado com as respectivas tampas durante o período de recolha da amostra propriamente dito.

A recolha de amostras foi realizada em situações muito diferentes e por diversas fases.

Foram recolhidas amostras de:

- i) Ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis (alimentados a diferentes combustíveis);
- ii) Ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis (com e sem trasfega de combustíveis);
- iii) Ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos (AM);
- iv) Ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos;
- v) Ar ambiente interior em cafés onde era permitido fumar e onde não era permitido fumar.

#### **4.1.1 – Ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis**

Para avaliar as contribuições das exaustões dos veículos automóveis no teor de benzeno no ar ambiente e não dispondo de equipamento específico para a recolha directa dos gases de exaustão dos veículos, optou-se pela recolha de amostras nas proximidades da saída do tubo de escape, à distância

de 50 cm do escape e a cerca de 30 cm do solo. Foram amostrados veículos que utilizavam diferentes combustíveis (Fig. 16).



Figura 16 – Recolha de ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis.

Os dados das condições de colheita encontram-se na Tab. 26. Devido às elevadas concentrações de benzeno esperadas foi utilizado um período de amostragem pequeno (40 min) e um caudal baixo (0,2 L/min).

Tabela 26 – Dados de amostragem do ar ambiente junto aos escapes de veículos automóveis. Recolha efectuada a um caudal de 0,2 L/min, durante 40 min.

	Data	16/04/03	02/05/03	09/06/03
<b>Veículo a gasóleo</b>	Hora	15:30	14:00	9:00
	Temp. (°C)	20	16	25
	Condições Climatéricas	Sol	Chuva	Sol
<b>Veículo a gasolina s/ chumbo 98</b>	Hora	16:30	15:00	13:00
	Temp. (°C)	20	16	28
	Condições Climatéricas	Sol	Chuva	Sol
<b>Veículo a Gasolina super aditivada</b>	Hora	17:30	16:00	14:00
	Temp. (°C)	20	16	26
	Condições Climatéricas	Sol	Chuva	Sol

#### 4.1.2 – Ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis

Foram escolhidas 2 estações de abastecimento de combustíveis, uma situada na estrada da circunvalação (Nacional 12) no Amial e perto do cruzamento com a Rua do Amial (A) e a outra na estrada marginal ao rio Douro (Nacional 108), em Valbom – Gondomar (G) (Fig. 17).

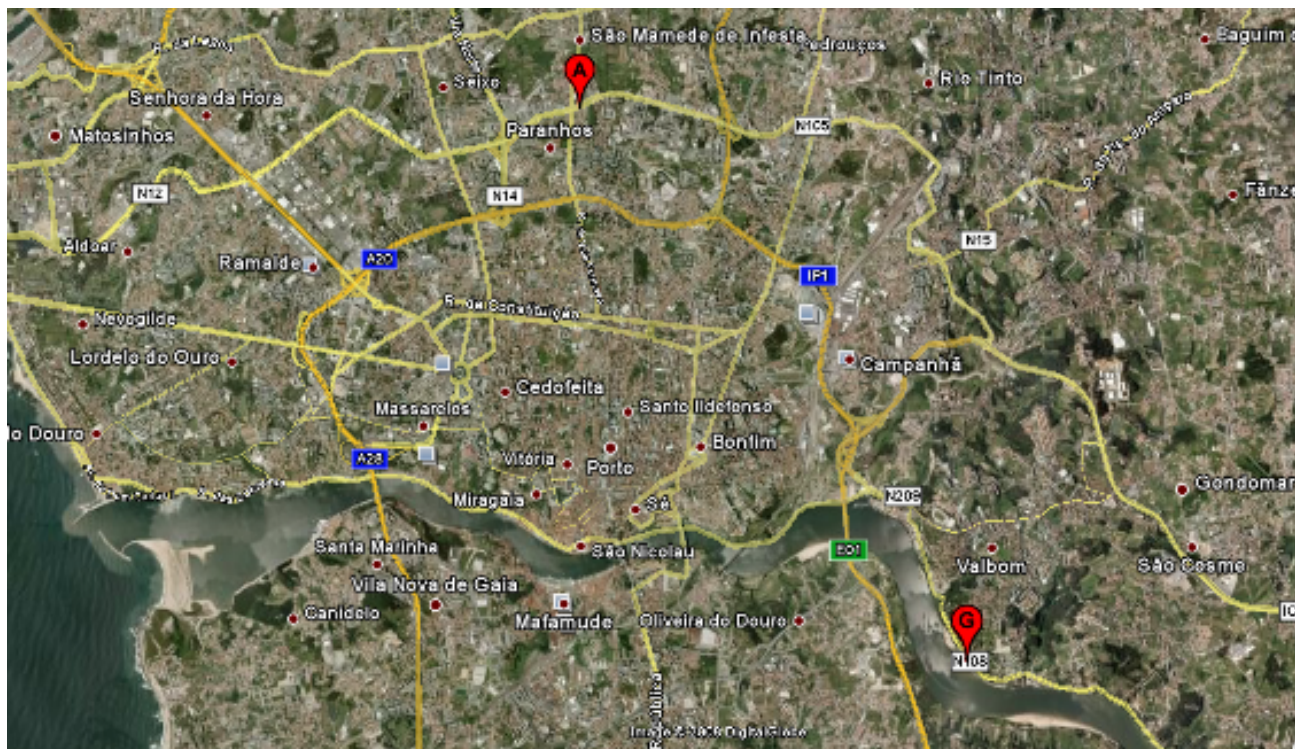


Figura 17 – Localização dos pontos de amostragem. Estação de abastecimento do Amial (A) e de Gondomar (G).

O posto de abastecimento do Amial (Fig. 17 e 18) caracteriza-se por estar situado numa estrada com dois sentidos e quatro faixas de rodagem (duas em cada sentido), com grande fluxo de veículos. A via neste local tem cerca de 30 metros de largura, existindo um separador central dos dois sentidos, com algumas árvores. Junto ao local há um cruzamento com semáforos, diversas passagens para peões e uma paragem de autocarros. Os prédios próximos apresentam dois a três andares de altura.

Por sua vez o posto de abastecimento de Gondomar (Fig. 17 e 19) está situada junto ao km 3 da N108, onde esta via apresenta duas faixas de rodagem, uma em cada sentido com um fluxo médio de veículos, não existindo neste local semáforos ou passagens de peões. Junto ao posto de abastecimento existe uma zona verde, o rio Douro e a cerca de 200 metros do posto de abastecimento existe uma zona residencial.





Figura 18 - Pormenor da localização da estação do Amial



Figura 19 – Pormenor da localização da estação de Gondomar

Durante a recolha a bomba de amostragem foi colocada em cima do dispositivo da bomba de abastecimento, ficando o tubo de amostragem a uma altura de cerca de 1,5 metros, durante todo o período da amostragem (Fig. 20).



Figura 20: Posição do equipamento de amostragem nas bombas de abastecimento de combustível.

É de referir que no dia 9 de Junho de 2003 durante a amostragem no posto de abastecimento de Gondomar, ocorreu uma entrega de combustível, feita a partir de um camião cisterna para os depósitos subterrâneos do posto.

Nas amostragens, foi utilizado o mesmo caudal (0,2 L/min), no entanto, aumentou-se o período de amostragem para 60 min, de forma a ser mais representativo do movimento verificado nas estações de serviço (maior número de clientes a proceder a abastecimentos). Na Tab. 27 estão os dados de data, horas, temperatura e condições climáticas correspondentes às amostragens.

Tabela 27 – Dados de amostragem do ar ambiente nas estações de abastecimento de combustíveis. Recolha efectuada a um caudal de 0,2 L/min e durante 60 min.

<b>Gondomar</b>	Data	22/04/03	28/04/03	09/06/03
	Hora	17:00	17:00	11:00
	Temp. (°C)	16	16	26
	Condições Climáticas	Chuva	Chuva	Sol
<b>Amial</b>	Data	02/05/03	08/05/03	09/06/03
	Hora	12:00	12:00	16:00
	Temp. (°C)	16	16	28
	Condições Climáticas	Sol	Sol	Sol

#### 4.1.3 – Ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos

Para a amostragem de ar ambiente no exterior foram escolhidos alguns locais dentro da área da Autarquia de Matosinhos (AM). No conjunto das 10 freguesias que pertencem à AM, habitam cerca de 166293 habitantes (censo de 2001). Algumas das amostragens efectuadas na AM foram realizadas com o equipamento portátil em estações de monitorização da qualidade do ar integradas na Rede de Qualidade do Ar do Norte pertencentes à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDR-Norte). As estações utilizadas foram a estação de Custóias (C), e a estação de Matosinhos (M).

A estação de Custóias (C) está situada na Rua Nova de São Gens, Custóias Matosinhos numa cota de 100 metros (Fig. 21 e 22). Trata-se de uma zona suburbana, mas com influência industrial. Situa-se a cerca de 5,5 km a Este das instalações da Petrolgal e está rodeada de áreas habitacionais a Este e a Sul e de campos a Norte e Oeste. Nas proximidades imediatas existe um cemitério, uma estação de distribuição da EDP, algumas habitações e uma enorme praça com árvores. O local apresenta-se amplo e sem grandes variações de relevo. Esta estação entrou em funcionamento em 1-1-1999 monitorizando desde então os seguintes poluentes: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, CO e desde 3-7-2003 que monitoriza também o benzeno. Nesta estação foram realizadas cinco amostragens: AC-3, AC-4, AC-6, AC-7 e AC-8.



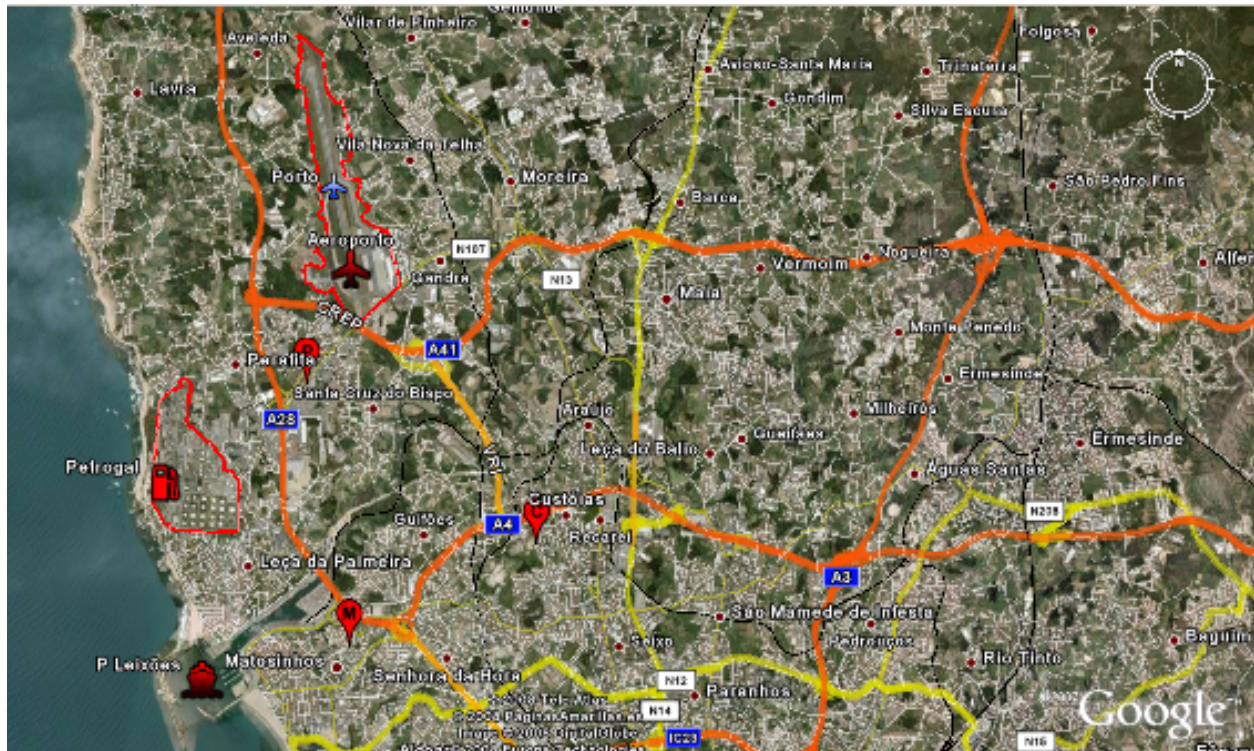


Figura 21 - Locais de amostragem: Custóias (C), Matosinhos (M), Perafita (P) e localização do Aeroporto do Porto, instalações da refinaria da Petrolgal e porto de Leixões.



Figura 22 - A - Pormenor da localização da estação de monitorização da qualidade do ar de Custóias e B - fotografia da estação.

A estação de Matosinhos (M) está situada na Rua de Augusto Gomes, Matosinhos a uma cota de 30 metros (Fig. 21 e 23). A estação situa-se junto a um entroncamento de uma via com duas faixas em cada sentido e com outra estrada menor, apesar de não existirem semáforos no local existem passagens para peões, na envolvente existe um prédio de 8 andares e uma estação de abastecimento de combustíveis, a Oeste outro prédio de 8 andares, no lado Norte (do outro lado da via com 4 faixas) os prédios são mais baixos (de 2 andares em média), a via principal por sua vez apresenta árvores no separador central dos dois sentidos, no entanto, o local é arejado. Trata-se de uma zona urbana com influência de tráfego. A estação de Matosinhos entrou em funcionamento em 1-6-2002

monitorizando desde então os seguintes poluentes: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, CO. Nesta estação foi realizada apenas uma amostragem: AM-1. A recolha da amostra nesta estação foi realizada cinco dias após acontecer um acidente no Terminal Petrolero do Porto de Leixões. Cerca das 13:45 do dia 31 de Julho de 2004 verificou-se um acidente no oleoduto de interligação do Terminal Petrolero do Porto de Leixões à Refinaria da Galp Energia, situada em Matosinhos, durante uma obra com o objectivo de substituição dos oleodutos antigos por novos. A fuga de nafta e a sua deflagração de seguida, provocou um incêndio que durou até cerca da meia-noite, durante qual ocorreram duas explosões e a libertação de fumos.



Figura 23 - A - Pormenor da localização da estação de monitorização da qualidade do ar de Matosinhos e B - fotografia da estação.

Foram ainda realizadas três amostragens – AP-1, AP-2, AP-5 - a partir de um apartamento num prédio situado na estrada N107 em Perafita (P), a cota do local é de 40-50 m, (Fig. 21 e 24). Trata-se de uma estrada com uma via em cada sentido, na zona do local de amostragem a estrada está ladeada com algumas habitações particulares com rés-do-chão e 1º andar e prédios com 3 andares. O apartamento trata-se de um 3º andar (e último) e as amostras foram recolhidas a cerca de 12 m de altura. Esta habitação está situada a cerca de 1,5 km a Sudoeste do início da pista (e da plataforma de estacionamento dos aviões e terminal de passageiros) do Aeroporto Francisco Sá Carneiro, a 500 metros a Este da auto-estrada A28, a cerca de 2 km a Nordeste das instalações da Petrolgal de Leça da Palmeira e a cerca de 2,5 km da orla marítima. A área envolvente não apresenta grandes variações de cota, nem grandes variações do relevo.





Figura 24 - Pormenor da localização do prédio situado na Estrada Nacional 107.

As condições das amostragens efectuadas na AM são apresentadas na Tab. 28.

Tabela 28 – Dados de amostragem do ar ambiente em diversos locais na Autarquia de Matosinhos.

Coordenadas	Amostra	Data	Temp. (°C)	Condições Climatéricas	Caudal (L/min)	Tempo de recolha
41°12'03'' N 8°38'42'' W	AC-3	20/04/04	13	Chuva	0,5	24h 00min
	AC-4	30/04/04	14	Chuva	1,25	24h 00min
	AC-6	30/06/04	22	Sol	1,25	24h 00min
	AC-7	26/07/04	26	Sol	1,25	24h 00min
	AC-8	09/08/04	19	Chuva intensa	1,25	23h 45min
41°11'09'' N 8°40'41'' W	AM-1	05/08/04	23	Sol	1,25	23h 30min
41°13'16'' N 8°41'09'' W	AP-1	30/01/08	12	Chuva	1,25	16h 00min
	AP-2	31/01/08	12	Chuva	1,25	12h 00min
	AP-5	10/02/08	10	Nublado	1,25	12h 00min

#### 4.1.4 – Ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos

Com o objectivo de determinar a concentração de benzeno no ar ambiente num local onde a influência do tráfego automóvel e da indústria fosse inferior à verificada em Matosinhos, foram realizadas duas amostragens em Taliscas (T), (Fig. 25 e 26). Este local, pertence à freguesia de Santa Eufêmia, concelho de Penela, distrito de Coimbra e geograficamente, Taliscas fica situada a cerca de

25 km (em linha recta) a Sul de Coimbra e a cerca de 18 km (em linha recta) a Sudoeste da vila da Lousã. A auto-estrada A1 passa a cerca de 16 km de distância a Oeste.

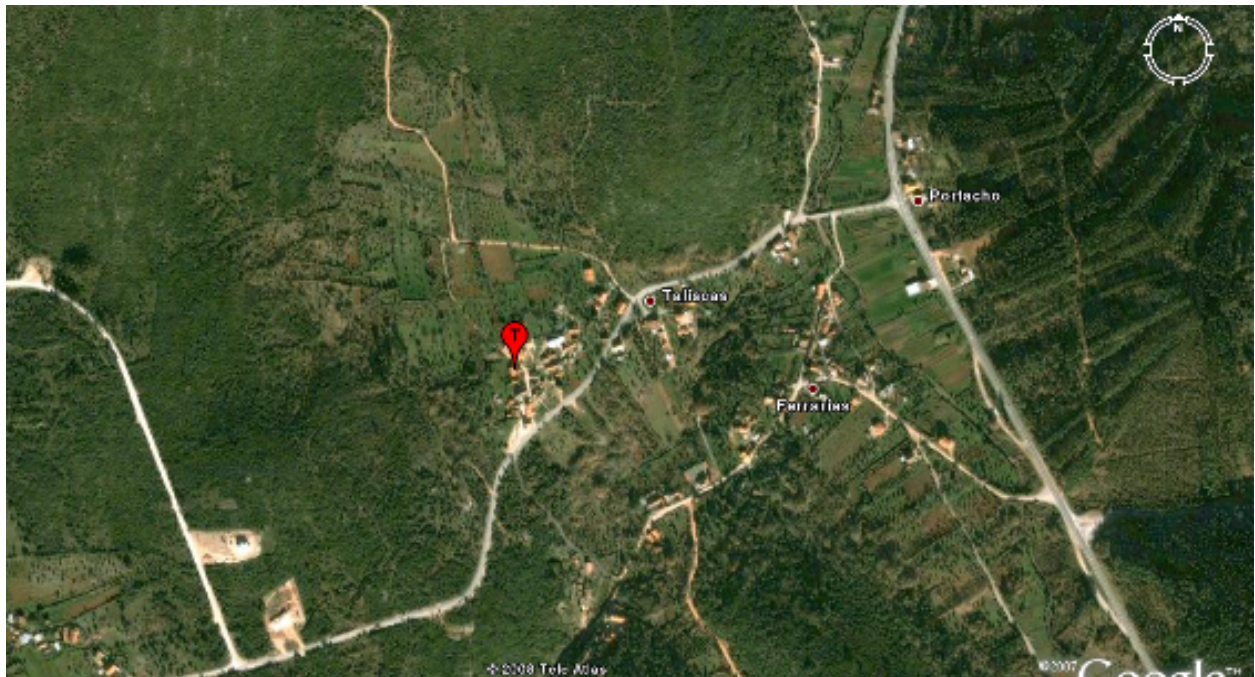


Figura 25 - Local de amostragem: Taliscas.



Figura 26 – Pormenor de Taliscas e identificação da habitação onde foram realizadas as amostragens.

Trata-se de uma povoação com 13 habitações e 30 habitantes residentes, no entanto, existem ainda mais 5 habitações utilizadas apenas em períodos de férias ou em fins-de-semana. Este local situa-se a uma cota de cerca de 240 m na encosta de uma colina de declive suave

As amostras foram recolhidas a partir de uma janela do sótão situado a cerca de 4 metros de altura da rua. Foram realizadas 2 amostragens – AT-3 e AT-4 - no dia 2/2/2008 e com um caudal de 1,25 L/min, as condições de amostragem são apresentadas na Tab. 29.

Tabela 29 – Condições de recolha das amostras de ar ambiente em Taliscas, a um caudal de 1,25 L/min.

Coordenadas	Amostra	Data	Temp. (°C)	Condições Climatéricas	Tempo de recolha
39°59'12'' N	AT-3	02/02/08	16	Nublado	12h 00min
8°23'09'' W	AT-4	02/02/08	14	Chuva	15h 30 min

#### 4.1.5 – Ar ambiente interior em cafés

Para avaliar o teor de benzeno no ar interior escolheram-se 2 cafés diferentes, embora próximos (designados por Café 1 e Café 2) onde os clientes fumavam tendo-se procedido à recolha de oito amostras: ACF-6, ACF-7, ACF-8, ACF-9, ACF-10, ACF-13, ACF-14 e ACF-15. Nestes locais o tubo de amostragem foi colocado junto às prateleiras de produtos por detrás do balcão e a uma altura de 1,70 metros do chão (altura correspondente à zona de respiração da população) (Fig. 27).



Figura 27 - Recolha das amostras no Café 1.

Os dois cafés ficam situados em Gueifães, Maia, e próximos de um cruzamento com uma via principal, com semáforos e passagens de peões. Por hábito, ambos os cafés permanecem de porta completamente aberta durante o período de abertura do café, excepto quando chove.

A amostragem do dia 3 de Abril de 2004, foi efectuada com um caudal de 0,20 L/min, no entanto, como era expectável encontrar concentrações muito mais baixas do que nos casos anteriores, pelo que se aumentou o tempo de amostragem para 48 horas. Posteriormente decidiu-se diminuir o tempo de amostragem para 24 horas (por forma a ser representativo de um ciclo), mas aumentar o caudal para 1,25 L/min. No dia 22 de Maio de 2004 foi ainda realizada nova alteração do

caudal (desta vez a amostragem foi realizada a um caudal de 0,50 L/min) de forma a avaliar se a alteração do caudal tinha influência na ordem de grandeza dos resultados.

As condições de amostragem são apresentadas na Tab. 30:

Tabela 30 – Condições de recolha das amostras de ar interior em cafés onde era permitido fumar (CCFT - cafés com fumo de tabaco).

<b>Amostra</b>	<b>Local</b>	<b>Data</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Condições Climatéricas</b>	<b>Caudal (L/min)</b>	<b>Tempo de recolha</b>
ACF-6	Café 1	03/04/04	12	Chuva	0,20	48h 00min
ACF-7		13/05/04	15	Sol	1,25	24h 00min
ACF-8		21/05/04	16	Chuva	1,25	24h 00min
ACF-9		22/05/04	17	Sol	0,50	24h 00min
ACF-10		28/05/04	20	Nublado	1,25	24h 00min
ACF-13		29/06/04	24	Sol	1,25	24h 00min
ACF-14		10/07/04	25	Sol	1,25	24h 00min
ACF-15	Café 2	25/07/04	28	Sol	1,25	24h 00min

Com a publicação da Lei n.º 37/2007 de 14 de Agosto, e respectiva proibição de fumar nos cafés, foi possível realizar novas amostragens no café anteriormente identificado como Café 1, agora sem fumo de tabaco de forma a quantificar as concentrações encontradas. A recolha das quatro amostras, AS-6, ASF-7, ASF-8, ASF-9, foi realizada no mesmo local que anteriormente (em 2004), e a recolha das amostras começou cerca das 9H00 da manhã. As condições de amostragem são apresentadas na Tab. 31.

Tabela 31 – Condições de recolha das amostras de ar interior no Café 1 onde não era permitido fumar (CSFT – café sem fumo de tabaco).

<b>Amostra</b>	<b>Data</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Condições Climatéricas</b>	<b>Caudal (L/min)</b>	<b>Tempo de recolha</b>
ASF-6	12/02/08	15	Sol	1,25	12h 00min
ASF-7	13/02/08	13	Sol	1,25	12h 30min
ASF-8	21/02/08	12	Nublado	1,25	12h 45min
ASF-9	22/02/08	14	Sol	1,25	12h 00min



## 4.2 – REAGENTES E MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram o benzeno da Riedel-de-Haein e o dissulfureto de carbono HPLC grade da Aldrich. Foi ainda utilizado Azoto 5.0, Hidrogénio 5.0 e ar reconstituído 5.0 da LindeSogás.

Os tubos de carvão activado utilizados, são da marca SKC Anasorb CSC (Coconut Shell Charcoal) Cat. Nº 226-01, o tubo apresentado na Fig. 28 ainda tem as extremidades seladas.

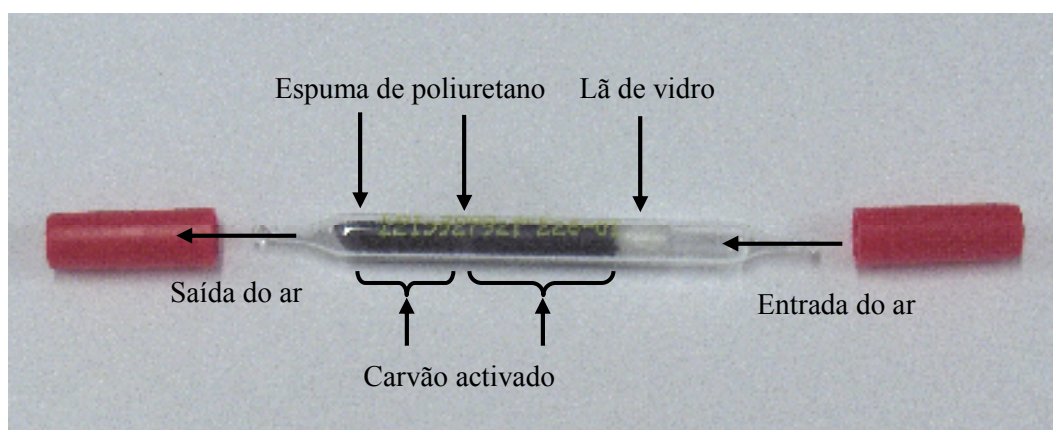


Figura 28 - Tubo de carvão para amostragem (com as extremidades seladas) e respectivas tampas. É indicado o sentido de circulação do ar.

As dimensões dos tubos são: 7 cm de comprimento, 6 mm diâmetro externo e 4 mm diâmetro interno. Estes tubos são selados a quente, pelo que é necessário “cortar” as suas extremidades antes de os utilizar. Os tubos contêm um enchimento de carvão activado, que se encontra distribuído por duas porções. Uma zona anterior contendo cerca de 100 mg de carvão activado e uma zona posterior contendo 50 mg. Estas duas porções encontram-se separadas por um tampão de espuma de poliuretano de 2 mm de espessura. Da mesma forma e para impedir a perda dos grãos de carvão, existe na extremidade da frente do tubo, um tampão de lã de vidro, enquanto na extremidade posterior existe um tampão de espuma de poliuretano de 3 mm de espessura. A queda da pressão ao longo do tubo, para um caudal de 1 L/min deve ser menor do que 3,4 kPa.

Foi ainda utilizada na preparação das soluções padrão, uma balança analítica digital da marca Sartorius BP211D, com leituras até 0,01 mg.

### 4.3 – INSTALAÇÃO E EQUIPAMENTO

Para a realização das amostragens utilizou-se uma instalação, cujo esquema geral é apresentado na Fig. 29.

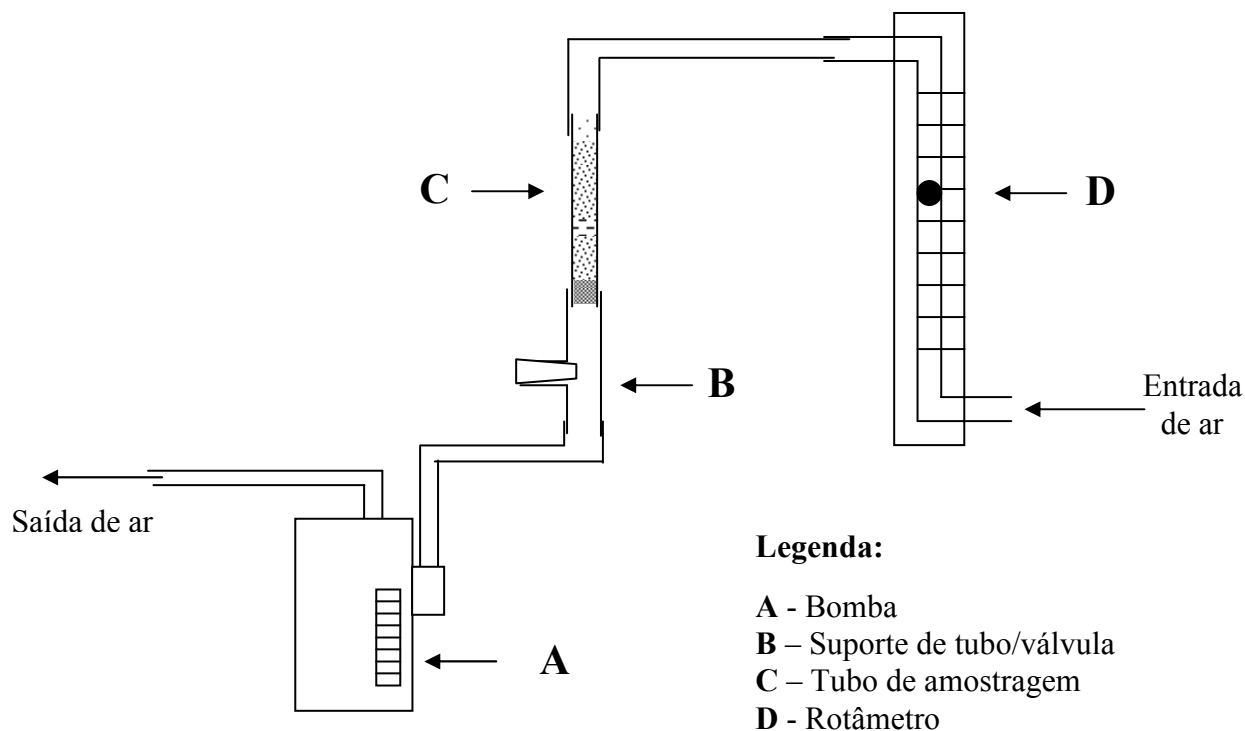


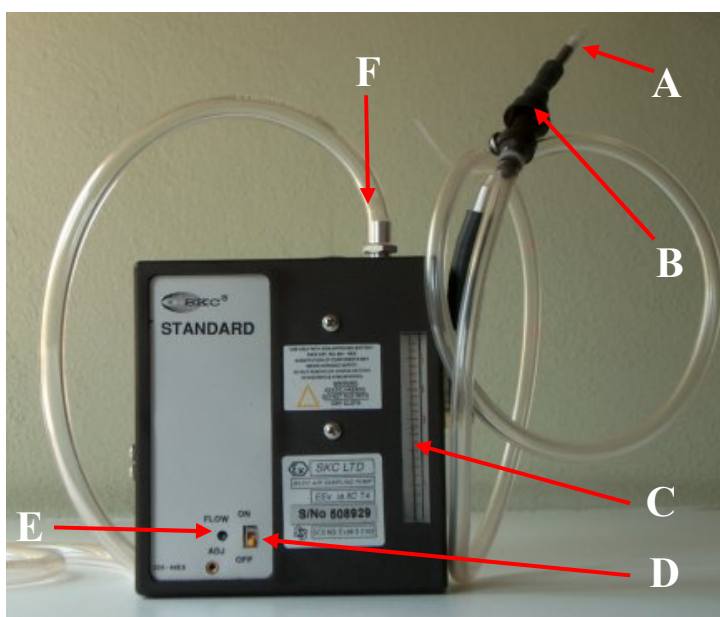
Figura 29 - Esquema geral da instalação.

A instalação é constituída por uma bomba, do suporte de tubo/válvula, um tubo de amostragem e um rotâmetro. O suporte de tubo/válvula (B) e o rotâmetro (D) apenas são necessários quando o caudal de ar a amostrar é inferior a 0,75 L/min; para caudais superiores estes dois equipamentos não são utilizados e o tubo de amostragem é ligado directamente à bomba através de tubos de ligação, sendo o caudal regulado com o botão de ajuste e o rotâmetro interno existentes na própria bomba.

#### 4.3.1 – Bomba

Para promover a passagem do ar através do tubo de carvão utilizou-se uma bomba da marca SKC modelo Standard 224-44 EX, (Fig. 30).



**Legenda:**

- A - Tubo de amostragem
- B - Ajuste do fluxo (para caudais < 0,75 L/min)
- C - Rotâmetro integrado
- D - Botão liga / desliga
- E - Ajuste do fluxo (para caudais > 0,75 L/min)
- F - Saída do ar

Figura 30 - Bomba.

Se se pretende trabalhar com caudais de ar superiores 0,75 L/min, utiliza-se o botão de regulação (E) e o rotâmetro (C), existentes na própria bomba, para controlo do caudal.

Se se pretende trabalhar com caudais inferiores a 0,75 L/min é necessário o uso de um Adjustable Low Flow Tube Holder Single 224-26-01 da SKC (B) o qual serve de suporte ao tubo e com a válvula que ele possui e o rotâmetro externo (secção 4.3.2), permite a regulação do caudal pretendido.

#### 4.3.2 – Rotâmetro

O rotâmetro externo a usar, para regular o caudal desejado no tubo de carvão activado para a amostragem, é um Field Rotameters Cat. N° 320-2ª05 da SKC. Este rotâmetro apenas é utilizado quando se trabalha com caudais de ar menores que 0,75 L/min. Após a regulação do caudal através da válvula apresentada na Fig. 30 (B), é removido o rotâmetro da instalação, para que a entrada do ar ocorra directamente a partir do tubo de carvão, cujas extremidades são previamente partidas.

#### 4.3.3 – Cromatógrafo

A quantificação do benzeno foi realizada utilizando um cromatógrafo de fase gasosa Chrompack CP 9000 (Fig. 31), com detector de ionização de chama (FID).



Figura 31 - Cromatógrafo de fase gasosa Chrompack 9000 com detector FID.

A coluna utilizada, foi uma coluna capilar WCOT Fused Sílica, Coating CP-SIL 8 CB de 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,12  $\mu\text{m}$  de diâmetro de filme, da Varian.

Os caudais dos gases utilizados foram os seguintes:

- i) Gás de arraste: azoto a 1 mL/min;
- ii) Gás de queima do detector: hidrogénio a 30 mL/min;
- iii) Ar reconstituído a 300 mL/min.

As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes:

- i) Temperatura inicial do forno: 40 °C;
- ii) Temperatura do detector: 325 °C;
- iii) Temperatura do injectores: 275 °C.

A análise cromatográfica foi realizada recorrendo à programação de temperatura do forno de forma a otimizar a separação: 40 °C durante 1 minuto, seguido de um aumento de 15 °C/min até aos 80 °C, manter os 80 °C até aos 4 min, aumento a 10 °C/min até aos 6 minutos e novo aumento de 15 °C/min até aos 280 °C.

Durante a análise das amostras, a identificação do pico do benzeno com o detector FID foi realizado atendendo ao tempo de retenção e comparando com o tempo de retenção do benzeno numa solução padrão, pelo que verificamos a necessidade de validação dos resultados, uma vez que o detector FID não permite confirmar a identificação do benzeno pois podem ocorrer interferências de outros compostos presentes na amostra. Como tal, realizaram-se contra-análises por cromatografia gasosa com detecção por MS, que é um método mais eficaz na identificação de compostos, assegurando com grande fiabilidade a identificação do benzeno. Assim, seleccionaram-se algumas das amostras que foram analisadas por GC-FID e procedeu-se à contra-análise por GC-MS, por forma a comprovar a presença e identificação do benzeno.

As condições de operação do GS-MS foram as seguintes:

Programa de temperaturas: 40 °C durante 1 minuto, seguido de aumento de 1 °C/min até aos 44 °C, o volume de injeção foi de 5 µL. Foram realizados ensaios das soluções de benzeno em CS<sub>2</sub> e quantificados no modo *Selective Ion Monitoring* (SIM) o ião de relação massa/carga (m/z) igual a 78. Trabalhou-se com o detector programado no modo MS/MS em que só entra no “*ion-trap*” o ião de relação m/z igual a 78, os quais sofrem segunda fragmentação e só são quantificados os iões de relação m/z igual a 51 produzidos.

#### 4.3.4 – Preparação dos padrões

Para a determinação quantitativa do benzeno nas amostras, foi necessário preparar padrões de concentração conhecida de benzeno em CS<sub>2</sub>, de forma a traçar a curva de calibração.

O procedimento utilizado foi sempre o mesmo: pesagem rigorosa de uma massa de benzeno e diluição a volume rigoroso com CS<sub>2</sub> de forma a obter uma solução padrão mais concentrado. Seguidamente procedeu-se à diluição de diferentes volumes da solução do padrão mais concentrado de forma a obter soluções padrão de diversas concentrações.

Devido à toxicidade dos reagentes envolvidos, toda a preparação dos padrões foi realizada na *hotte*, utilizando máscara da marca Drager, modelo Combitox Nova Rd 91, equipada com filtro químico tipo 671-A1B1E1K1, e luvas da marca KCL modelo Camatril Velours. Os resíduos de benzeno e de CS<sub>2</sub> produzidos durante a preparação dos padrões foram armazenados para serem encaminhados para destino final adequado.

#### 4.3.5 – Avaliação da extracção de benzeno do ar pelos tubos de carvão activado

Para avaliar a eficiência da dessorção do benzeno retido no carvão activado, foram realizados alguns ensaios utilizando a montagem apresentada na Fig. 32, na qual a bomba de recolha e o tubo de carvão activado são ligados a uma ampola contendo um volume exacto de ar (250 mL) que é contaminado com uma quantidade conhecida de benzeno; esta ampola é antecedida de um filtro de carvão activado que garante que o ar exterior, que irá circular na instalação, esteja isento de benzeno não adulterando a quantidade introduzida na ampola.

É injectado na ampola um volume conhecido de benzeno, após isto a bomba de recolha é ligada e no mesmo instante são abertas as extremidades da ampola fazendo chegar o ar contaminado ao tubo que contém o carvão activado. Esta operação é realizada durante 6 minutos a um fluxo de 0,2 L/min de forma a garantir que todo o ar presente na ampola atravesse o tubo de recolha, transportando assim todo o benzeno introduzido (Fig. 32, 33a, 33b e 33c).

Seguidamente o tubo é analisado pelo procedimento habitual, de forma a determinar a quantidade de benzeno recuperado.

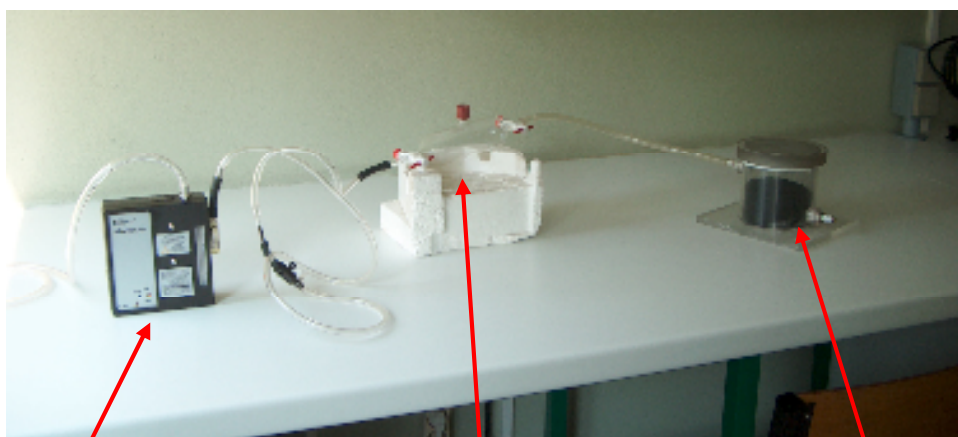


Figura 32 - Fotografia da instalação para a determinação da percentagem de recuperação



Figura 33a – Bomba



Figura 33b – Ampola



Figura 33c – Filtro de carvão

Para obter a curva de calibração correspondente à eficiência de dessorção, o ensaio foi repetido com diferentes quantidades de benzeno. Comparando a quantidade de benzeno recuperado com a quantidade de benzeno introduzida, determinou-se o factor de recuperação da dessorção

#### 4.3.6 – Método de análise

Efectuada a amostragem, os tubos de carvão activado (amostra e branco) foram logo tapados com as respectivas tampas e levados para o laboratório para análise.

No laboratório procedeu-se ao corte do tubo de carvão em duas partes, pela zona de espuma de poliuretano que separa as duas parcelas de carvão activado.

Cada porção de carvão activado foi recolhida em frascos diferentes (de 2 mL de capacidade), garantindo a recolha de todas as partículas de carvão. A cada frasco foi adicionado 1,00 mL de  $\text{CS}_2$  para se proceder à dessorção.

Foram utilizados frascos com 2 mL de capacidade possuindo tampas roscadas com um septo em borracha com as rolhas em teflon para permitir a recolha da amostra directamente com uma agulha, evitando perdas de amostra, tendo em consideração a elevada volatilidade.

De forma a promovermos uma dessorção o mais eficiente possível, e desta forma recuperar a maioria do benzeno retido, os frascos foram manualmente mantidos em agitação durante 30 min. Após terminar o período de agitação, deixou-se os frascos a repousar 30 minutos, procedendo-se depois à análise da solução resultante por GC.

As leituras de cada frasco foram efectuadas em triplicado, de forma a obtermos leituras cujo desvio padrão relativo fosse inferior a 5%.

Para cada porção de carvão activado, utilizou-se o valor médio das leituras para calcular a concentração de benzeno na solução de CS<sub>2</sub>, através da curva de calibração previamente traçada.

Através da concentração de benzeno calculamos a massa de benzeno recolhida em cada porção de carvão.

Se a massa recolhida na porção posterior (c/ 50 mg de carvão) for superior a 10 % da massa de benzeno recolhida na porção anterior do tubo (c/ 100 mg de carvão), o ensaio era anulado pois pode ter ocorrido saturação do carvão e perda de benzeno.

No caso de o ensaio ser considerado válido a concentração de benzeno no ar é calculado pela equação 3.1.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo pretendeu-se apresentar os resultados de optimização de uma metodologia para a análise de benzeno no ar utilizando GC-FID, e confirmação dos resultados por GS-MS. São apresentados os resultados obtidos da concentração de benzeno nos ambientes escolhidos, os quais serão comparados com os limites legais existentes e com os resultados obtidos noutros estudos.

### 5.1 – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A realização de amostragens em diversos ambientes (supostamente com grandes diferenças de concentrações) durante o ano de 2003 e por diferentes períodos (em 2003, 2004 e 2008), obrigou à realização de diversas curvas de calibração. Seguidamente são apresentadas as curvas de calibração utilizadas ao longo deste trabalho. Na Fig. 34 é apresentado o cromatograma obtido referente ao padrão de concentração 130 mg/L em CS<sub>2</sub> em 2003.

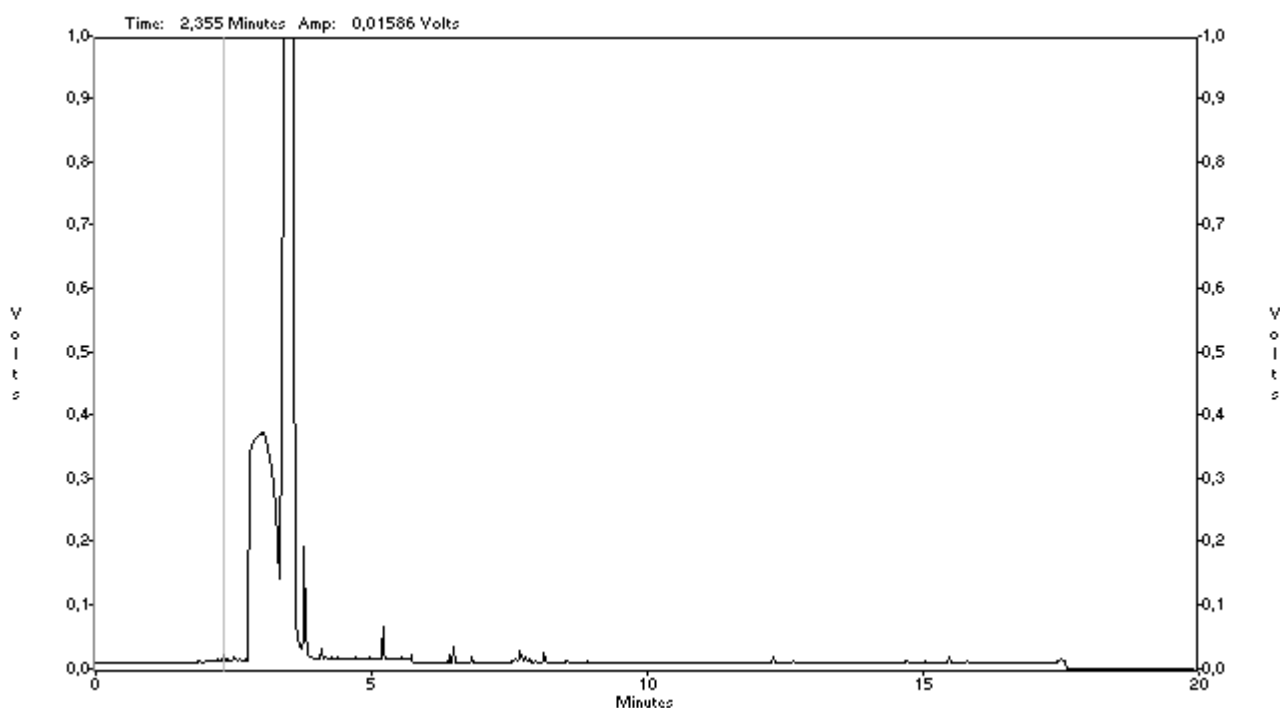


Figura 34 - Exemplo de cromatograma obtido para uma solução de benzeno 130 mg/L em CS<sub>2</sub>.

Para a determinação da concentração do benzeno nas amostras recolhidas no ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis e no ar ambiente na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis (no ano de 2003) foi necessário realizar duas curvas de calibração (Fig. 35 e 36) por forma a abranger diferentes gamas de concentrações, pois os ambientes amostrados apresentaram grandes diferenças de concentrações, as quais não seriam correctamente abrangidas com apenas uma única curva de calibração.

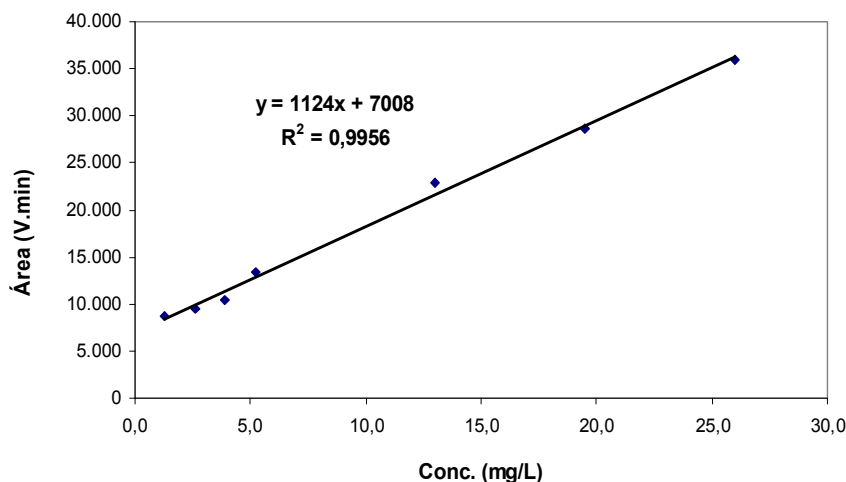


Figura 35 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 1,3 a 26,0 mg/L.

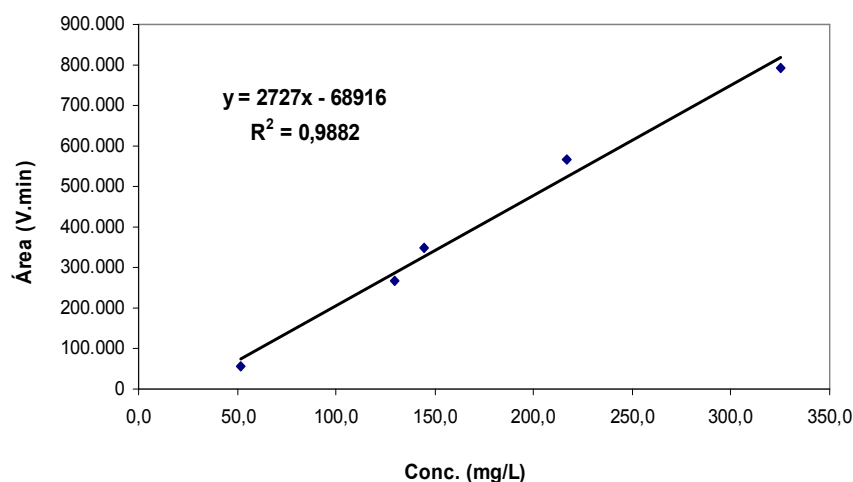


Figura 36 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 52 a 326 mg/L.

Para a determinação da concentração do benzeno nas amostras recolhidas no ar ambiente exterior em Matosinhos (2004 e em 2008), numa aldeia (2008) e no ar interior em cafés (2004 e em 2008) foram realizados os ensaios necessários por forma a obter novas curvas de calibração (Fig. 37 e 38), dada a distância temporal entre as amostragens. Uma vez que seriam analisados ambientes com concentrações já semelhantes a outros analisados em 2003, foi decidido fazer rectas de calibração na mesma gama de concentrações das utilizadas em 2003, nas gamas baixas.

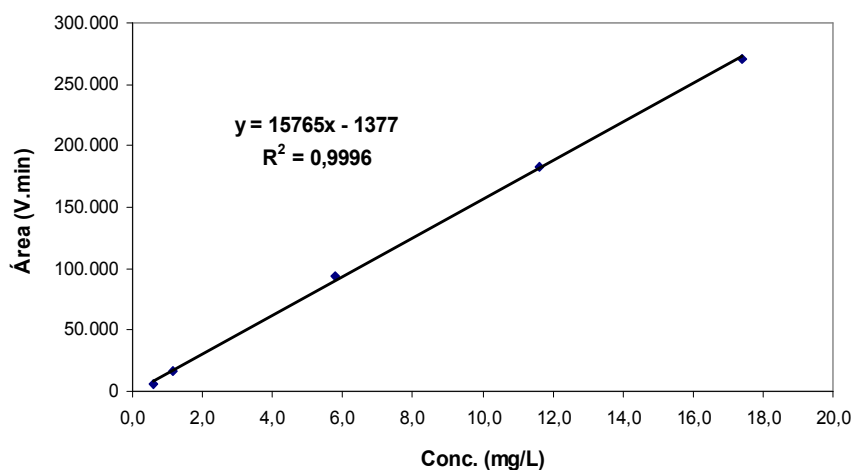


Figura 37 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,58 a 17,4 mg/L.

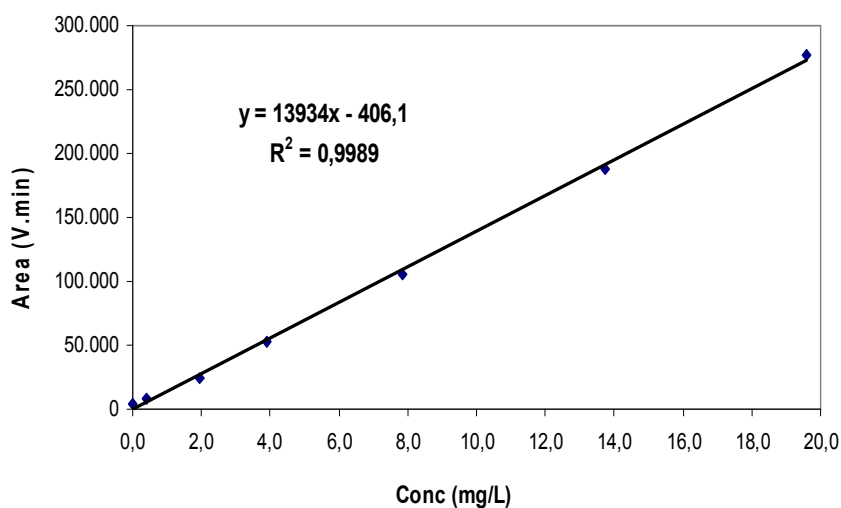


Figura 38 - Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,39 a 19,6 mg/L.

Na Tab. 32 estão resumidas as características das curvas de calibração utilizadas ao longo deste trabalho.

Tabela 32 – Resumo das características das curvas de calibração utilizadas.

Figura	Equação da Recta*	R <sup>2</sup>	L. D. (mg/L)	Intervalo Concentrações (mg/L)
38	$Y = 1124 X + 7008$	0,9956	1,21	1,3 a 26,0
39	$Y = 2727 X - 68.916$	0,9882	37,3	52 a 326
40	$Y = 15.765 X - 1377$	0,9996	0,34	0,58 a 17,4
41	$Y = 13.934 X - 406,1$	0,9989	0,37	0,39 a 19,6

\* Y e X são a área do pico e concentração do analito (mg/L), respectivamente.



## 5.2 - RESULTADOS DO RENDIMENTO DA RECUPERAÇÃO

Na Tab. 33 são apresentadas as massas reais utilizadas e as massas obtidas experimentalmente nos ensaios de determinação da percentagem de recuperação na etapa de dessorção. A Fig. 39 representa a massa real de benzeno em função da massa de benzeno recuperada na dessorção. Foi encontrado um valor médio de recuperação de 81,7% o qual passou a ser utilizado no cálculo das concentrações reais de benzeno no ar ambiente.

Tabela 33 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação da etapa de dessorção.

Massa Real	Massa Exp.	% Recup.
1,41	1,16	82,1
7,07	5,77	81,6
14,1	11,6	82,1
21,2	17,2	81,1
Média		81,7

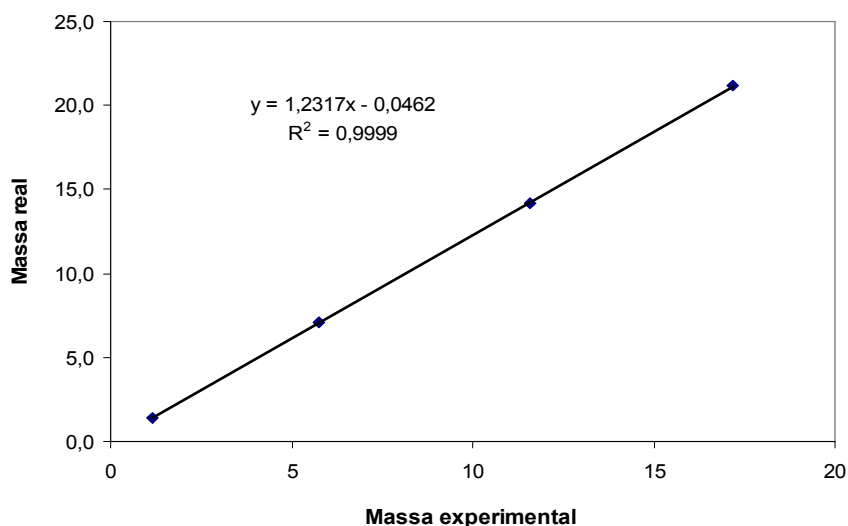


Figura 39 - Factor de recuperação da dessorção.

## 5.3 – CONFIRMAÇÃO DO BENZENO POR MS

As seguintes figuras apresentam os espectros de massa do benzeno (Fig. 40) e do CS<sub>2</sub> (Fig. 41). Devido ao facto de o benzeno ser difícil de “fragmentar”, os iões formados no MS mais abundantes apresentam uma relação massa/carga (m/z) de 77 e de 78, no entanto, a fragmentação do solvente usado (CS<sub>2</sub>) também produz em grande abundância iões de relação m/z 76 e 78 (Fig. 41). Por este facto o solvente interfere na identificação do soluto e portanto não trabalhamos com o MS no modo de *Selective Ion Monitoring* (SIM). Na Fig. 42 é apresentado o cromatograma obtido na análise do padrão de concentração de 19,6 mg/L com detecção dos iões de relação m/z igual a 78 e 51.

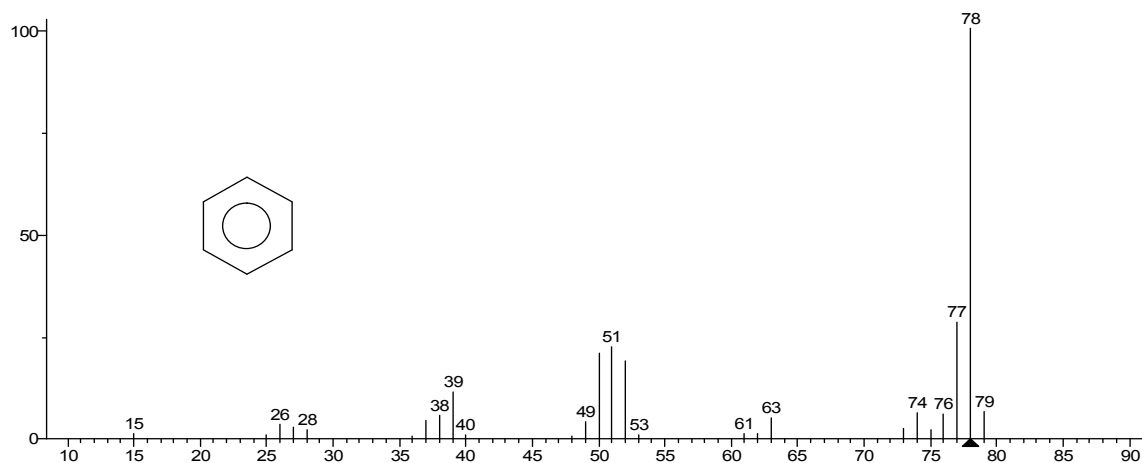


Figura 40 - Espectro de massa do benzeno.

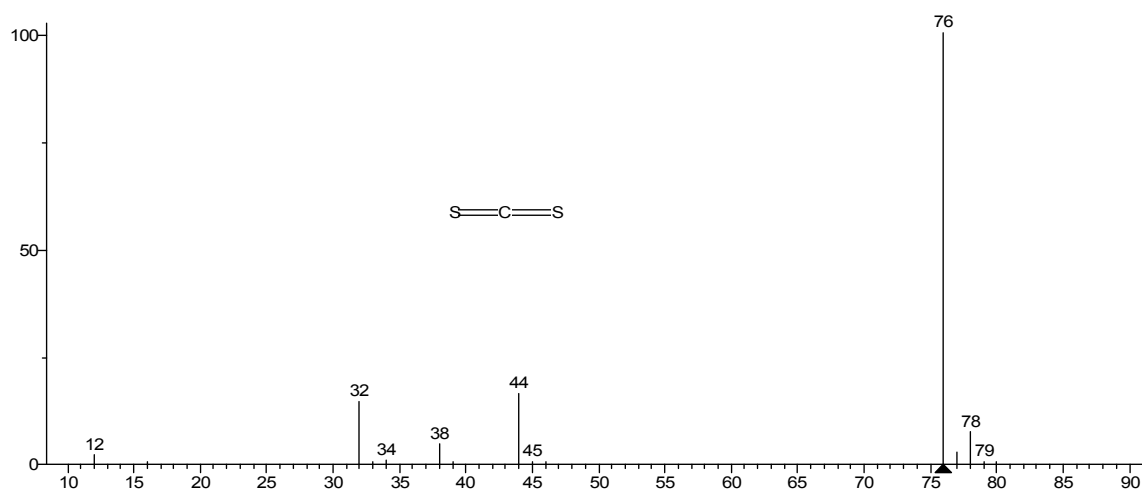


Figura 41 - Espectro de massa do dissulfureto de carbono.

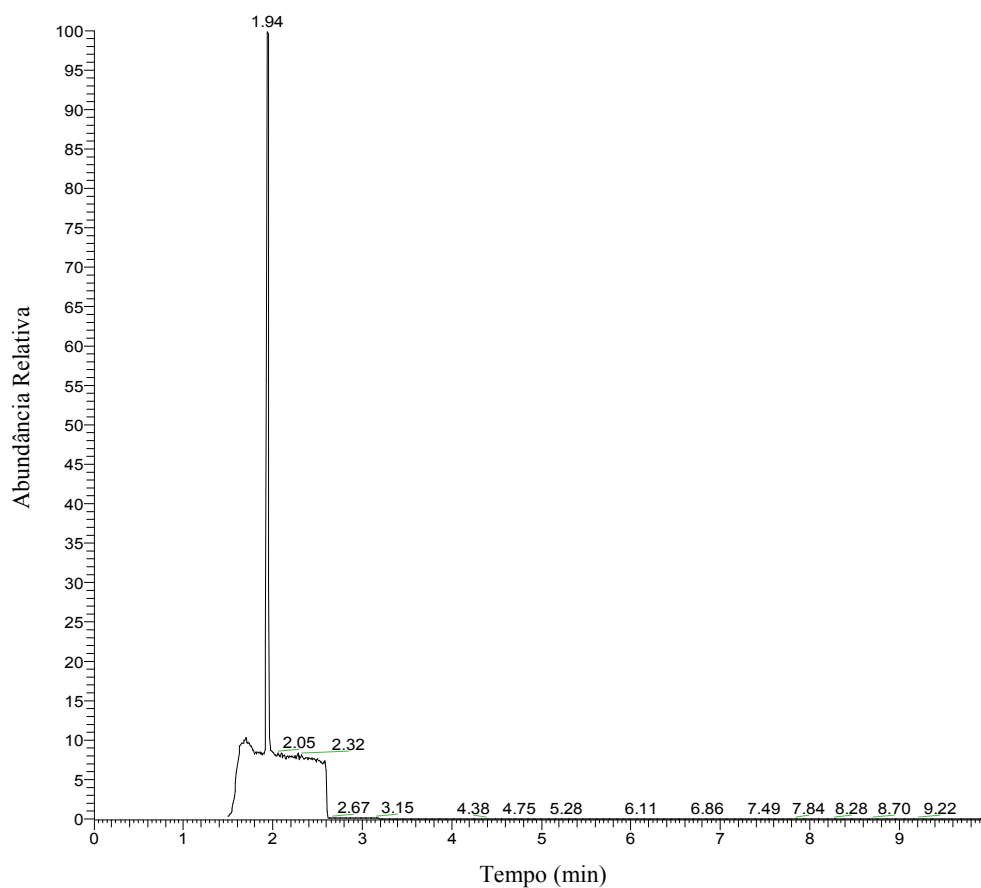


Figura 42 - Cromatograma do padrão de concentração de 19,6 mg/L com detecção dos iões de relação  $m/z$  igual a 78 e 51.

Assim trabalhamos no modo MS/MS ou seja, após a primeira fragmentação do benzeno, apenas os iões de  $m/z$  igual a 78 foram sujeitos a nova fragmentação obtendo-se o espectro de massa apresentado na Fig. 43.

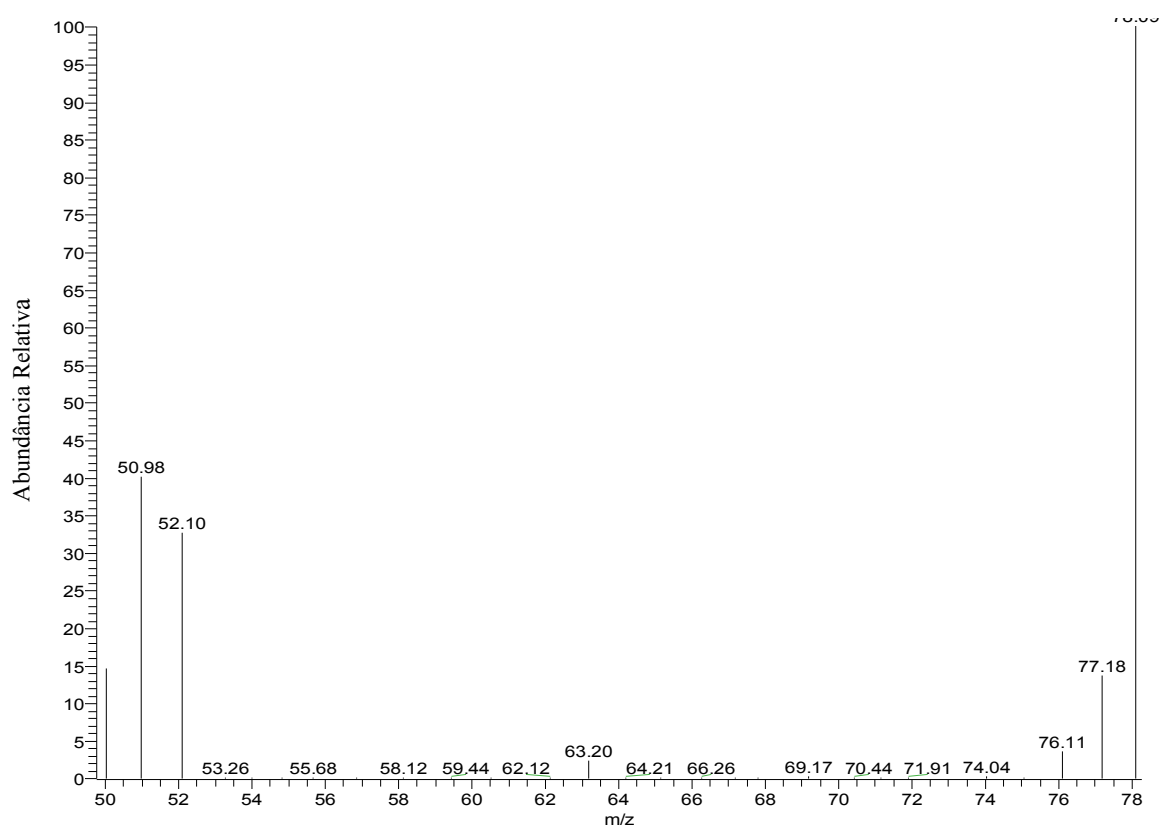


Figura 43 - Espectro de massa da segunda fragmentação do benzeno (fragmentação dos iões de  $m/z$  igual a 78).

Como se pode verificar, aparecem com alguma abundância iões de  $m/z$  igual a 51, o que não acontece no caso do dissulfureto de carbono. Desta forma o detector de MS foi programado para trabalhar em modo MS/MS, de forma a detectar e quantificar os iões de relação  $m/z$  igual a 51, obtendo-se o cromatograma apresentado na Fig. 44.

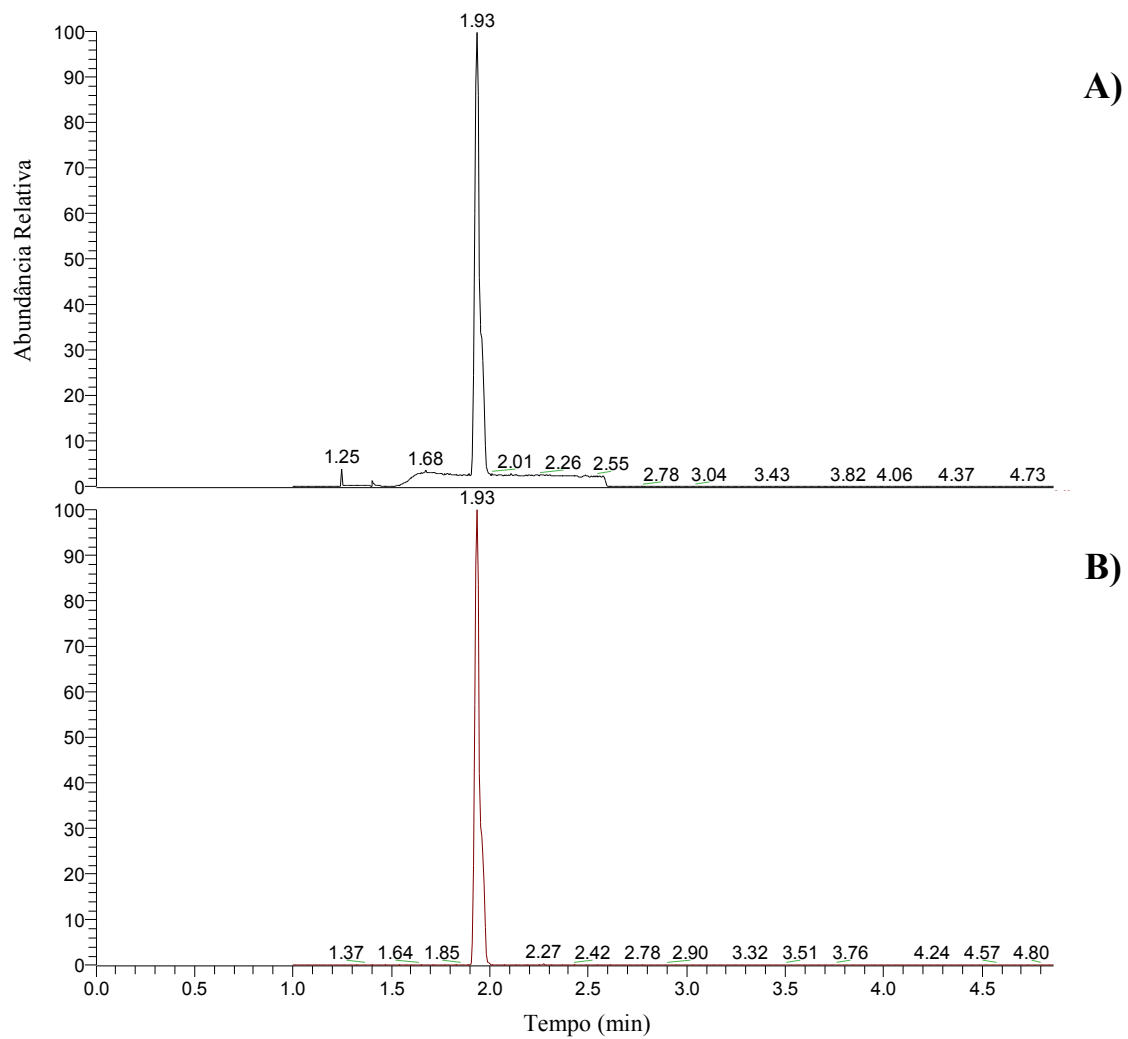


Figura 44 - Cromatogramas do padrão de concentração de 19,6 mg/L

A) cromatograma geral;

B) cromatograma com detecção apenas dos iões de relação  $m/z$  igual 51.

Os ensaios realizados, permitiram confirmar a presença de benzeno nas amostras ensaiadas, no entanto, não permitiram a sua quantificação.

## 5.4 – QUANTIFICAÇÃO DE BENZENO NAS AMOSTRAS DE AR

As soluções resultantes da dessorção do carvão activado dos tubos de amostras e dos tubos dos ensaios a branco, foram analisadas por GC-FID. Verificou-se que as partes posteriores dos tubos de amostragem (secção contendo 50 mg de carvão) e ambas as partes dos tubos de amostragem correspondentes a ensaios a branco, apresentaram valores de concentração de benzeno inferiores ao limite de detecção. Para estes casos não foram considerados nos cálculos do teor de benzeno, os ensaios a branco nem a massa retida na porção posterior, considerando-se apenas a massa de benzeno retida na porção anterior.

### 5.4.1 – Ar ambiente junto ao escape de veículos automóveis

Relativamente ao ar ambiente junto à saída dos gases de escape de veículos automóveis, foi possível identificar e quantificar a presença de benzeno. Apesar de se verificar uma certa variação de valores dentro do mesmo tipo de combustível, entre combustíveis a diferença é bastante notória e os valores obtidos mostram uma grande diferença de teores nas emissões dos três combustíveis. Assim as emissões do veículo que utiliza gasóleo apresentam os valores mais baixos de concentrações de benzeno (média 428  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguida pela gasolina sem chumbo (média 2235  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e finalmente com um valor muito superior a gasolina aditivada (média 19.393  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Tab. 34 e Fig. 45).

Tabela 34 – Concentrações de benzeno no ar ambiente junto do escape de veículos automóveis alimentados a diferentes combustíveis.

Amostra			$C_{\text{benz.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ (d.p.) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Combustível	S/ Pb 98	16-04-03	2481	2235 (490)
		02-05-03	1670	
		09-06-03	2554	
	Gasóleo	16-04-03	724	428 (343)
		02-05-03	52	
		09-06-03	509	
	Aditivada	16-04-03	24572	19393 (6429)
		02-05-03	21411	
		09-06-03	12197	

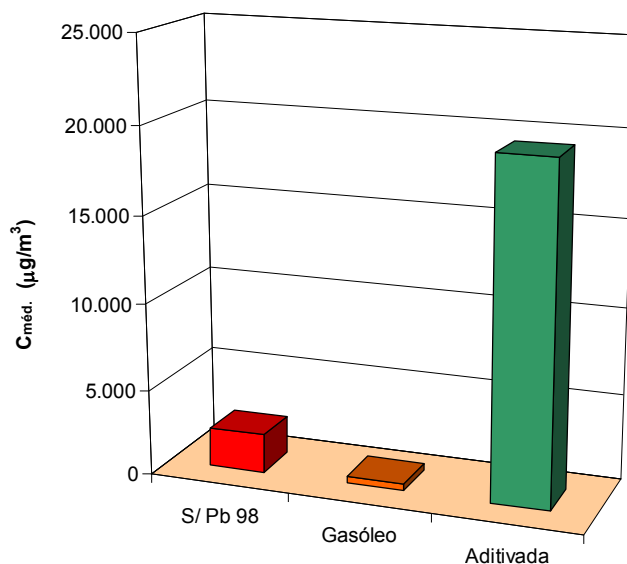


Figura 45 - Concentração média de benzeno no ar ambiente junto do escape de veículos automóveis alimentados a diferentes combustíveis.

Apesar de não se tratarem de emissões directas (pois as amostras não foram recolhidas na saída do tubo de escape e antes de sofrerem diluição) os resultados indicam os níveis de contribuição de

benzeno no ar ambiente, visto não ter ocorrido ainda uma grande diluição das emissões no ar ambiente. Os dados obtidos indicam que a contribuição dos veículos que utilizam gasolina aditivada era cerca de 9 vezes superior à dos veículos que utilizam gasolina sem chumbo, e cerca de 45 vezes superior à dos veículos que utilizam gasóleo.

Comparando os valores obtidos com outros trabalhos, podemos referir o caso do estudo das motocicletas em Bangkok [10]. No nosso estudo, as concentrações encontradas foram muito inferiores, variando de 428 a 19.393  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto no estudo de Bangkok as concentrações variaram entre os 3.020 e 109.680  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . No entanto, esta comparação é apenas indicativa, uma vez que os veículos em questão são diferentes (motocicletas em Bangkok e automóveis no nosso estudo) e no caso de Bangkok foram analisadas as emissões recolhidas directamente das motocicletas, enquanto no nosso estudo era analisada uma mistura da exaustão e ar ambiente (a amostragem foi efectuada a cerca de 50 cm de distância do escape).

#### 5.4.2 – Ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis

No caso das amostras recolhidas nos postos de abastecimento de combustíveis (estações de serviço) os resultados foram concordantes entre si para o mesmo local, inclusivé obteve-se o mesmo valor (48  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em dois dias consecutivos no Amial, no entanto, verificou-se uma diferença entre os dois locais: média de 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto do Amial e de 1866  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto de Gondomar (Tab. 35 e Fig. 46).

Tabela 35 – Concentrações de benzeno no ar ambiente exterior em estações de abastecimento de combustíveis.

Amostra			$C_{\text{benz.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ (d.p.) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Estações Abastecimento	Amial	02-05-03	115	70 (39)
		08-05-03	48	
		09-06-03	48	
	Gondomar	22-04-03	1849	1866 (24)
		28-04-03	1884	
	Gondomar c/ descarga	09-06-03	8371	

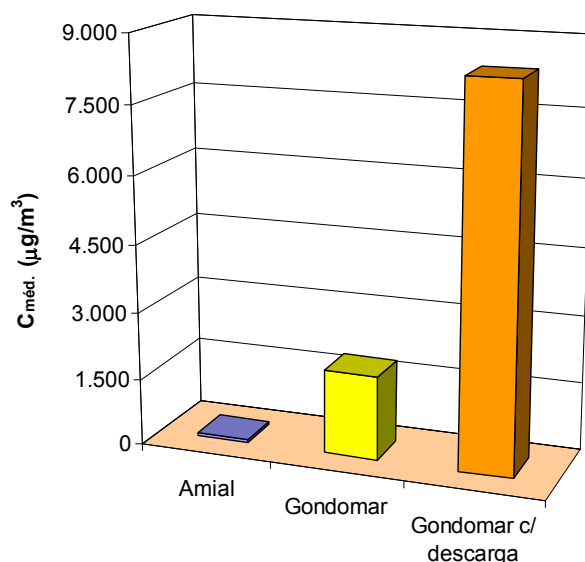


Figura 46 - Concentração média de benzeno no ar ambiente exterior em estações de abastecimento de combustíveis.

Verificou-se que a amostra que foi recolhida durante o período em que ocorreu a descarga de combustível do camião cisterna para os depósitos subterrâneos do posto de abastecimento, apresentou uma concentração de benzeno ( $8371 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) muito superior à verificada aquando do normal funcionamento do posto ( $1866 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) durante o abastecimento dos veículos dos clientes (Fig. 46). Esta situação poderá ficar a dever-se à existência de um maior número de fugas de vapores e perdas de combustíveis durante o manuseamento das mangueiras ao realizar as ligações camião-depósitos, escape dos vapores dos depósitos devido à entrada do combustível, etc.

Todos os valores pontuais de concentração obtidos nestes ambientes foram superiores (no caso do posto de abastecimento de Gondomar são muito superiores) ao limite a cumprir a partir de 1 de Janeiro de 2005 ( $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). O valor médio de concentração mais baixo encontrado foi 7 vezes superior ao referido limite, no entanto, é de referir que as concentrações encontradas referem-se a períodos de uma hora de amostragem, enquanto o valor limite de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  corresponde à média anual a cumprir. Apesar de os valores encontrados não poderem ser directamente comparáveis com o valor limite, são indicadores dos níveis elevados de concentração de benzeno nestes espaços, fazendo das estações de serviço um dos locais onde a população se encontra sujeita às maiores concentrações de benzeno no seu dia-a-dia, embora por pequenos períodos, mas muitas vezes ao longo do ano. Apesar da estação do Amial estar situada numa zona de maior tráfego e à partida com probabilidade de se observar níveis mais elevados de benzeno, tal não se verificou. A temperatura na altura de recolha pode ter influenciado.

Embora os valores de concentração de benzeno encontrados neste trabalho tenham por base tempos de amostragem diferentes dos utilizados em outros estudos (e desta forma os valores de concentração não são directamente comparáveis), mesmo assim apresentamos uma comparação com outros estudos realizados em ambientes semelhantes.

Assim, o valor médio encontrado na estação de Amial ( $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) era inferior à média encontrada no estudo realizado na Cidade do México [53] também em estações de serviço ( $83,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Todos os valores encontrados em Amial eram inferiores ao máximo encontrado no estudo de Esteve-Turrillas ( $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [8]. É de referir que no estudo de Esteve-Turrillas, para tempos de amostragem menores (9 e 20 min) a concentração era inferior ao limite de detecção, apenas com tempos de amostragem de 40 minutos conseguiram obter o valor de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (de referir que o tempo de amostragem em Amial foi de 60 min.).

Os valores encontrados em Gondomar durante o abastecimento normal das viaturas (média de  $1866 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) era superior aos valores encontrados na Cidade do México em 1999-2001 (média de  $83,8$  e máximo de  $458,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), quando se comparam os valores médios, em Gondomar é cerca de 22 vezes superior ao valor médio na Cidade do México e 12 vezes superior ao máximo encontrado no estudo de Esteve-Turrillas.

Ainda relativamente ao acto de abastecer a viatura, apesar de neste trabalho não serem efectuadas medições de exposição durante o abastecimento de viaturas, é de referir os valores encontrados no mesmo estudo de Esteve-Turrillas [8]. Nesse trabalho, foram encontrados valores de concentração de benzeno para exposição durante o abastecimento das viaturas com gasolina de  $330$ - $4900 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e de  $1100$  a  $2320 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante o abastecimento das viaturas com gasóleo. Apesar da relação entre a quantidade de combustível colocado não ser directa com os níveis de exposição resultante, verifica-se uma maior dispersão no caso da gasolina do que no gasóleo, e também é no abastecimento de gasolina que se obtém o maior valor médio e o valor de exposição mais elevado (Tab. 36).

Tabela 36 – Concentrações de benzeno no ar exterior em diversos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	C <sub>min.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Cidade do México	1999-01		83,8	458,0	estação de serviço	[53]
Lisboa	2002	3,8	8,5	20	metropolitano/autocarro	[7]
Não identificada no artigo	n.d.	1,7	16,9	44	interiores de viaturas	[8]
		< L.D.		150	estações de serviço	
		330	2300	4900	abastecimento de gasolina	
		1100	1773	2320	abastecimento de gasóleo	
Amial	2003	48	70	115	estação de serviço	
Gondomar	2003	1849	1866	1884	estação de serviço	
Gondomar	2003		8371		Durante o abastecimento dos depósitos da estação de serviço	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de recepção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

Também é interessante referir que os valores de concentração obtidos dentro das viaturas no estudo de Esteve-Turrillas, variaram entre 1,7 e 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sendo o valor médio encontrado de 16,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , valores que são superiores aos encontrados nos interiores de autocarros e no metropolitano em Lisboa [7]. Em Lisboa os valores variaram entre 3,8 e 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sendo o valor médio de 8,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , desta forma o valor médio e máximo em Lisboa é cerca de metade dos valores encontrados no estudo de Esteve-Turrillas respectivamente.

#### 5.4.3 – Ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos e ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos

As amostragens efectuadas na AM foram realizadas em 3 locais diferentes, mas que geograficamente são próximos pois situam-se todos dentro de uma área circular de 5 km de diâmetro. A região de amostragem pode ser dividida em 3 grupos atendendo ao local: Custóias, Matosinhos e Perafita. Relativamente às amostras realizadas em Taliscas só se utilizou um ponto de amostragem. Os resultados são apresentados na Tabela 37, e na Fig. 47.



Tabela 37 – Concentrações de benzeno no ar ambiente exterior na AM e em T.

Amostra			$C_{\text{benz.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ (d.p.) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
AM	AC-3	20-04-04	0,74	2,46 (1,9)
	AC-4	30-04-04	0,76	
	AC-6	30-06-04	0,65	
	AC-7	26-07-04	3,97	
	AC-8	09-08-04	0,68	
	AM-1	05-08-04	5,92	
	AP-1	30-01-08	3,17	
	AP-2	31-01-08	2,72	
	AP-5	10-02-08	3,56	
T	AT-3	02-02-08	1,07	0,87 (0,29)
	AT-4	02-02-08	0,66	

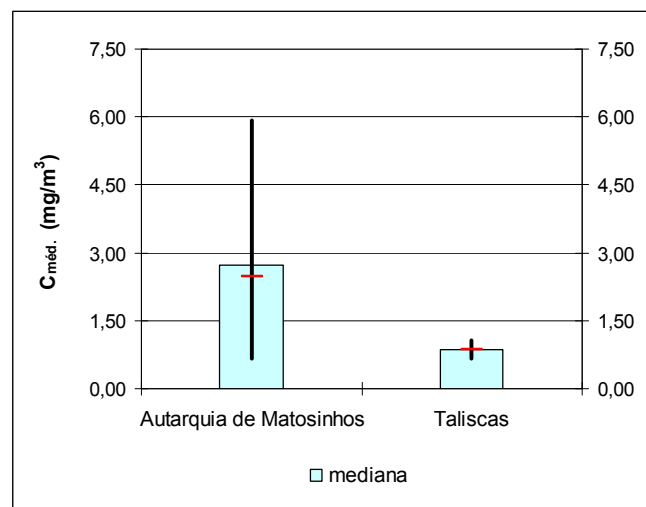


Figura 47 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar ambiente exterior na AM e em T.

Das 5 amostras recolhidas em Custóias, 4 apresentaram valores muito próximos (0,74; 0,76; 0,65 e 0,68  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) enquanto a amostra de 26 de Julho (3,97  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) afastou-se da média das restantes quatro (0,71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ficando a média dos 5 valores registados neste local em 1,36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Todos os valores encontrados estavam abaixo do limite de concentração a cumprir a partir de 1 de Janeiro de 2010 (5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no entanto, é de referir que os valores apresentados são resultantes de períodos de amostragem de cerca de 24 horas enquanto o valor limite de 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  corresponde ao valor médio anual. Atendendo a este facto, os resultados obtidos são indicativos, de que o valor limite de 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  está a ser cumprido. Tratando - se de uma estação que está sujeita a influência industrial devido à proximidade (cerca de 5,5 km) da refinaria da Petrolgal, os valores obtidos nesta estação poderão ser influenciados pela direcção do vento.

Na Fig. 48, são apresentados seis gráficos que representam a distribuição da origem dos ventos durante as horas de amostragem, nos seis dias em que foram recolhidas amostras no ano de 2004.

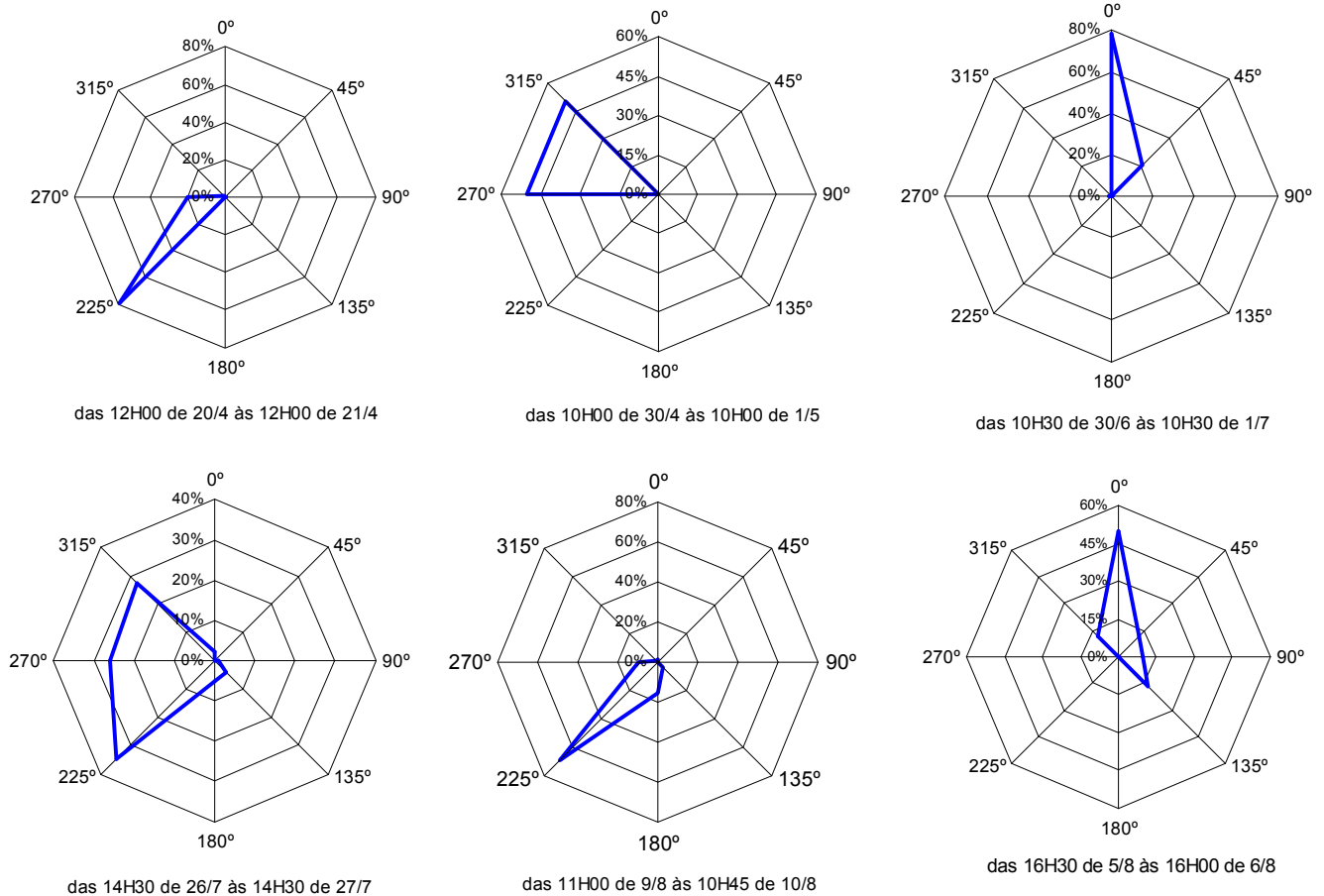


Figura 48 – Distribuição da direcção de origem dos ventos, nos diferentes dias e nas horas de amostragem na AM.

Por exemplo, o primeiro gráfico representa o período de amostragem das 12H00 do dia 20/4 até às 12H00 do dia 21/4. Pode-se verificar que durante 80% do tempo que durou o período de amostragem, o vento tinha origem do quadrante 180°-225° (Sul-Sudoeste) e em 20% do tempo teve origem do quadrante 225°-270° (Sudoeste-Oeste).

Para melhor se analisar a origem dos ventos e a influência destes sobre o local de amostragem, devemos considerar que o centro do gráfico se situa sobre o local de amostragem e os 0° do gráfico, a direcção Norte da Roda dos Ventos, os 90° a direcção Este, etc. (Fig. 49).

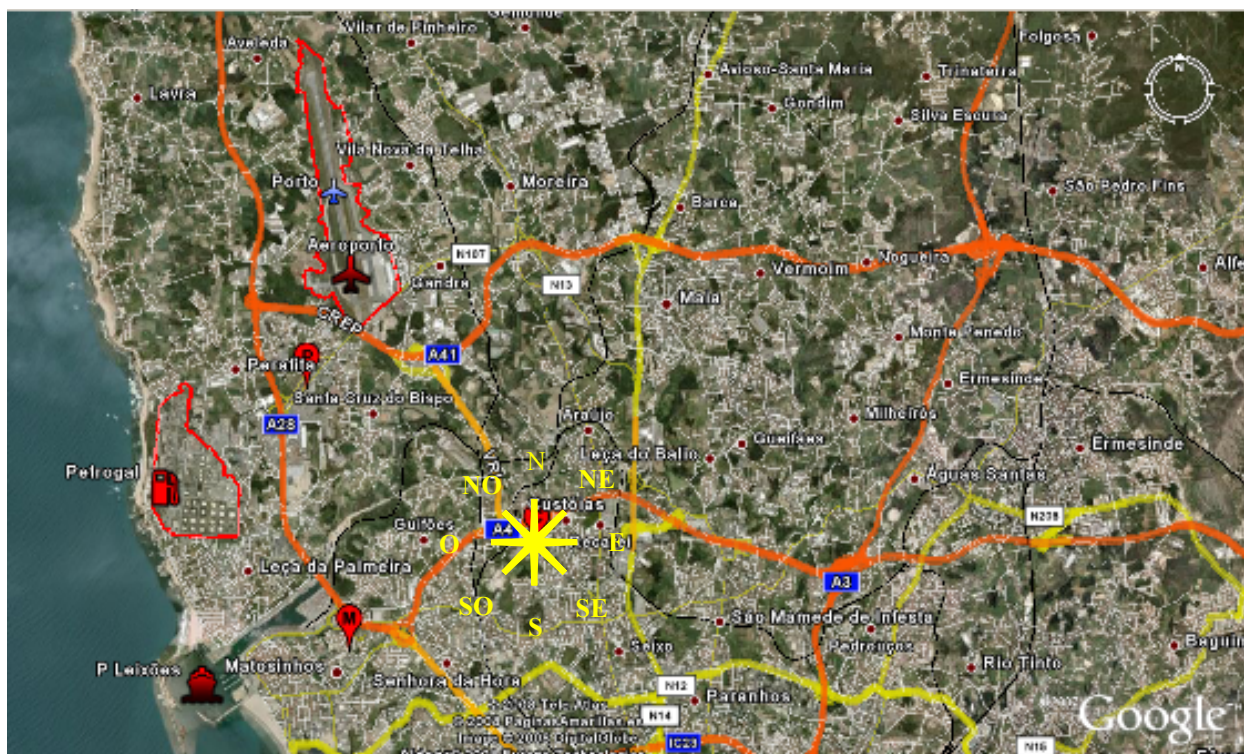


Figura 49 – Rosa dos Ventos colocada sobre o local de amostragem na estação de Custóias.

Comparando os resultados de concentração obtidos, com a distribuição da origem dos ventos nos dias de amostragem, é efectivamente em 26/27 de Julho, que o vento foi predominantemente proveniente do quadrante sudoeste-oeste-noroeste e em que se verificam as maiores concentrações de benzeno em Custóias. Uma possível justificação para este facto é a localização da Petrogal e a consequente influência das respectivas emissões. Nos restantes dias de amostragem, a origem do vento foi outra, provocando a dispersão da poluição em outras direcções que não a de Custóias, obtendo-se assim valores inferiores para a concentração de benzeno.

Na Tab. 38 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho pelo método NIOSH 1501 “adaptado” e a média dos valores de concentração horária correspondentes ao mesmo período de amostragem, disponibilizados pela CCDR-N (na tabela é apresentado o valor médio de 24 leituras horárias, os resultados horários são apresentados na Tabela D1 do respectivo anexo).

Tabela 38 – Concentrações de benzeno no ar ambiente em Custóias obtidos pelo método NIOSH 1501 “adaptado” e pela estação da CCDR-N.

Dia	NIOSH 1501 “adaptado”	CCDR-N
	$C_{\text{méd.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
20-04-2004	0,74	0
30-06-2004	0,65	0
26-07-2004	3,97	2
09-08-2004	0,68	0

Quando se comparam os valores obtidos neste trabalho com as leituras efectuadas na estação de monitorização da qualidade do ar de Custóias<sup>1</sup>, para períodos de amostragem semelhantes verificam-se diferenças nos resultados. A estação de Custóias, é a única estação pertencente à CCDR-N a efectuar medições de benzeno no ar ambiente na área de Matosinhos, no entanto nem sempre o equipamento que determina a concentração de benzeno se encontra em funcionamento, pelo que apenas para os dias de amostragem apresentados na Tab. 38 foi possível ter valores de medição. Apesar de os valores não poderem ser directamente comparados, pois no caso deste trabalho resultam de um período de amostragem de 24 horas e os valores fornecidos pela CCDR-N corresponderem ao valor médio das medições horárias para o mesmo período, verifica-se que os nossos valores são sempre superiores, e para o valor mais elevado da CCDR-N corresponde o valor mais elevado dos nossos resultados.

A amostra recolhida na estação localizada em Matosinhos apresentou a concentração mais elevada ( $5,92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no entanto, como se realizou apenas uma amostragem é difícil avaliar se se trata da concentração habitual naquele local ou se sofreu efeito do acidente ocorrido em Leixões dias antes. Neste dia o vento era proveniente predominantemente de Norte, podendo ter arrastado a poluição com origem no aeroporto ou nas instalações da Petrogal para Matosinhos. Apesar deste valor de concentração representar um período de cerca de um dia de amostragem e os valores limites a cumprir em serem valores médios anuais, é de referir, que mesmo sendo a amostra que apresenta a maior concentração na AM, cumpre o limite estabelecido para o ano de amostragem –  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , embora ultrapassa o valor limite a cumprir em 2010 de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

As amostras recolhidas em Perafita apresentaram um valor médio de  $3,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  o qual foi superior ao valor médio encontrado em Custóias ( $1,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e superior ao valor médio de todas as amostras recolhidas na AM ( $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), no entanto, inferior ao valor limite a entrar em vigor em 2010 -  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (novamente se refere que os valores de concentração obtidos correspondem a umas horas de amostragem, enquanto o valor limite corresponde à média anual a cumprir). Em termos de amostras simples, tanto a amostra recolhida durante o período diurno como as duas amostras recolhidas em período nocturno apresentam uma consistência nos valores, o que indica tratar-se de concentrações características do local, talvez superiores a outros locais (nomeadamente Custóias) devido à presença nas proximidades da Petrogal, do Aeroporto e do próprio trânsito existente na estrada nacional, verificando-se sempre contribuição de uma ou outra fonte independentemente da direcção do vento. Para estes dias de amostragem não foi possível obter dados da direcção do vento.

Note-se pois, que na AM a concentração média de benzeno ( $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), bem como a maioria das determinações cumprem a legislação sendo o valor limite a entrar em vigor de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e todas as concentrações encontradas cumprem a legislação em vigor no ano de 2005 cujo valor limite era de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Devido ao facto já referido de os resultados apresentados serem representativos de apenas algumas horas de amostragem e o valor limite ser o valor médio anual a cumprir, a concentração média de benzeno obtida de  $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$  é indicativo que o valor limite está a ser cumprido. No entanto, os resultados são algo dispersos, obtendo-se desde as baixas concentrações encontradas em Custóias, até concentrações muito mais elevadas encontradas em Matosinhos (o valor mais elevado é cerca de 9 vezes superior ao valor mais baixo) o que poderá corresponder não só à contribuição das fontes de poluição, mas também às condições de dispersão dos poluentes na atmosfera local.

---

<sup>1</sup> Estação de monitorização da Qualidade do Ar integradas na Rede de Qualidade do Ar do Norte pertencentes à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte

Por sua vez em Taliscas, os valores obtidos apresentaram uma pequena variação (desvio padrão de  $0,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sendo o valor médio de  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a média mais baixa encontrada neste estudo, e que cumpre o valor limite a entrar em vigor em 2010 de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Devido aos mesmos motivos já referidos a concentração média de benzeno obtida de  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  é indicativa que o valor limite está a ser cumprido. O facto de o local ser afastado de centros urbanos e ou industriais, e de grandes vias de comunicação rodoviárias, reflecte-se nos resultados obtidos.

Como já foi referido verifica-se que na AM encontra-se uma maior dispersão de resultados do que em Taliscas sendo que a média é 2,8 vezes superior (Fig. 47).

Também é interessante verificar que a média de 4 (das 5 medições) efectuadas em Custóias ( $0,71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) é inferior ao valor médio encontrado para Taliscas ( $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), sendo que os valores mais baixos encontrados nos 2 locais são muito próximos ( $0,65$  e  $0,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) no entanto, este facto poderá ficar a dever-se à direcção do vento em Custóias nos dias de amostragem, contribuindo para uma melhor dispersão dos poluentes e consequente diminuição do nível de poluição com origem industrial, reflectindo apenas a contribuição dos veículos automóveis.

Embora os valores de concentração de benzeno encontrados neste trabalho tenham por base tempos de amostragem diferentes dos utilizados em outros estudos (e desta forma os valores de concentração não são directamente comparáveis), mesmo assim apresentamos uma comparação com outros estudos realizados em ambientes semelhantes. No caso das medições efectuadas no ar exterior na AM o valor médio de  $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , comparativamente com os valores encontrados em outras cidades verifica-se que:

i) é bastante inferior aos valores encontrados nas medições efectuadas em localidades como Turim ( $29,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1990) [9], Roma ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1992,  $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1993 e  $35,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1992-93) [6], Thessaloniki ( $19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1997) [51], Cidade do México ( $10,2$  e  $11,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1999-01) [53], Mumbai no exterior de escritórios ( $30,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), exterior do quarto ( $43,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), exterior do hall ( $37,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e exterior da cozinha ( $32,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [54], em Bangkok tanto em horas de ponta ( $42,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como fora das horas de ponta ( $30,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [10], em Izmir ( $10,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [56], no Grande Cairo em Ramsis ( $87,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e em Haram ( $46,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [60] e no estudo de Roma no túnel ( $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e em Viale de Liege ( $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [61]. No entanto, trata-se de cidades com muito mais habitantes que a AM, e com muito mais veículos automóveis em circulação.

ii) É ligeiramente inferior aos valores encontrados em Turim ( $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1997) [9], em Copenhaga ( $2,90$  em 1997-98 [21], e  $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1998 [52]) e em Odense ( $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em 1998 [52]), na Cidade do México 1999-01 ( $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  amostra de 24H) [53], nas medições efectuadas no ar exterior em Florença tanto no Inverno ( $7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como na Primavera ( $5,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [55], e na estação de tráfego tanto no Inverno ( $8,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) como na Primavera ( $7,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [55], Rouen 1997 ( $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e 1999 ( $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Estrasburgo 2003 ( $2,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [5], Izmir no Verão ( $3,31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [56], Seul 2003 pelo método DOAS ( $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [57], em Antuérpia junto à auto-estrada ( $6,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e em Prins Boudewijnlaan, num cruzamento com elevado tráfego ( $3,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [58] e em Campinas ( $6,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [59].

Um resumo dos resultados encontrados em outros estudos é apresentado na Tab 39.

Tabela 39 – Concentrações de benzeno no ar exterior em diversas cidades e respectivos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	C <sub>mín.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Turim	1990		29,9		centro cidade - “canyon” urbano	[9]
	1997		6,5		centro cidade - “canyon” urbano	
Roma	1992		40	> 150	centro cidade - alta densidade tráfego	[6]
	1993		47		centro cidade - alta densidade tráfego	
	1992-93		35,5		centro cidade - alta densidade tráfego	
Helsinquia	1996-97		1,66		exterior das habitações	[50]
Thessaloniki	1997		19,5		centro cidade - “canyon” urbano	[51]
Copenhaga	1997-98		2,90		exterior das habitações	[21]
Copenhaga	1998		7,0		centro cidade - alta densidade tráfego	[52]
Odense			4,8		centro cidade - alta densidade tráfego	
Cidade do México	1999-01		5,4		campo universitário (amostra 24 H)	[53]
			10,2		campo universitário (amostra pontual)	
			11,9		área habitacional	
Mumbai	n.d.	24,0	30,2	37,7	exterior dos escritórios	[54]
		37,7	43,8	64,3	exterior quarto sem fontes de benzeno	
		9,1	37,0	268,0	exterior hall biblioteca	
		21,4	32,2	48,4	exterior cozinha com fogão a querosene	
Bangkok	2000		42,4		máximo das médias nas horas de ponta	[10]
			30,9		máximo das médias das 11H30-15H00	
Florença	2001-02	3,4	7,1	12,3	exterior habitação 1 - Inverno	[55]
		2,1	5,2	8,8	exterior habitação 1 - Primavera	
		6,9	8,3	9,8	estação de tráfego - Inverno	
		5	7,3	9,6	estação de tráfego - Primavera	
Lisboa	2002	1,8		7,9	diversos locais na cidade	[7]
Rouen 1997	1997		4		local urbano	[5]
Rouen 1999	1999		3,5		local urbano	
Grenoble	2001	0,55	2,29	6,33	local urbano	
Ile de France	2002	0,1	1,58	2,92	local urbano	
Rouen	2002-03	0,5	1,47	2,75	local urbano	
Estrasburgo	2003	1,33	2,59	7,81	local urbano	
Izmir	2002-04		10,40		local urbano perto rua elevado tráfego - Inverno	[56]
			3,31		local urbano perto rua elevado tráfego - Verão	
Seul	2003		2,5		Sejong University- local urbano (DOAS)	[57]
			1,8		Sejong University - local urbano (GC <i>on-line</i> )	
Antuérpia	n.d.		6,06		lateral Auto-estrada A12	[58]
			3,41		Prins Boudewijnlaan - Cruzamento muito trânsito	
Campinas	2003-04	1,30	6,56	11,31	local urbano	[59]
Grande Cairo	2004	72,35	87,20	107,37	Ramsis - urbano de maior densidade de tráfego	[60]
		33,33	46,23	58,56	Haram - urbano com alta densidade de tráfego	
Roma	n.d.		68		túnel no centro de Roma	[61]
			35		Viale di Liege - centro de Roma	
AM	2004-08	0,65	2,46	5,92	Autarqui de Matosinhos	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de recepção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

Comparando com os valores encontrados em Lisboa 2002, o valor de  $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$  da A.M. é superior ao mínimo ( $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e inferior ao máximo ( $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de Lisboa [7]. O valor é ainda superior ao valor médio encontrado no estudo realizado em Helsínquia em 1996-97 ( $1,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [50], aos valores médios encontrados em Grenoble ( $2,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Ile de France ( $1,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Rouen ( $1,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [5], e superior ao valor encontrado em Seul pelo método GC *on-line* ( $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [57].

Relativamente aos valores correspondentes a zonas ditas “não poluídas” como é o caso de Taliscas, a concentração encontrada ( $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pode ser comparada com os resultados encontrados em outras localizações similares (Tab. 40). Em Florença, os valores médios encontrados tanto no Inverno como na Primavera são idênticos ( $2,5$  e  $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente) [55] e superiores a Taliscas (mais de 2,5 vezes). Valor muito semelhante a Florença é encontrado em Vila Ada a 15 km do centro de Roma ( $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [61]. No entanto, e ainda no estudo de Roma, ao afastar-se do centro da cidade numa área com baixo trânsito os valores já são muito inferiores ( $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [61] e até inferiores aos encontrados em Taliscas. Valores muito inferiores são os encontrados em Antuérpia (todos inferiores a  $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [58] nos vários locais monitorizados como locais de baixa poluição (dois locais no *campus* universitário e uma zona residencial). Valor semelhante a Taliscas foi encontrado no estudo em Izmir  $0,85 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [56]. Uma concentração média de benzeno muito superior foi encontrada no Grande Cairo numa localidade considerada de baixos níveis de poluição ( $5,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$  em Karf El-Akram) [60].

Tabela 40 – Concentrações de benzeno no ar exterior em diversos locais “não poluídos” e respectivos ambientes. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	C <sub>mín.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Florença	2001-02	1,9	2,5	3,2	Estação de fundo - Inverno	[55]
		1,2	2,3	4,3	Estação de fundo - Primavera	
Izmir	2002-04		0,85		Dokuz Eylul University - local suburbano	[56]
Antuérpia	n.d.		<0,010		P1 - Campos universitário	[58]
			<0,01		PH - área residencial	
			<0,010		UIA - Campos universitário	
Grande Cairo	2004	3,10	5,81	10,91	Karf El-Akram - local rural de fundo	[60]
Vila-Ada	n.d.		2,7		local a 15 km do centro de Roma	[61]
Montelibretti			0,5		local de fraco trânsito, a 30 km de Roma	
Taliscas	2008	0,66	0,87	1,07	localidade afastada de centros urbanos	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de receção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

#### 5.4.4 – Ar ambiente interior em cafés

Nas amostras recolhidas nos cafés foi possível identificar e quantificar a presença do benzeno no ar interior tanto nos CCFT, como no CSFT. Os resultados (Tab. 41 e Fig. 50) apontaram para valores muito superiores nos cafés onde era permitido fumar, comparativamente ao café sem fumo, mais de 50% superior. O valor médio nos CCFT foi de  $6,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (sendo no café 1 -  $6,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e no café 2



-  $5,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e no CSFT o valor médio foi de  $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Também se verificou que nos locais com fumo de tabaco os resultados foram mais próximos entre si, enquanto nas amostras recolhidas no CSFT os valores foram mais dispersos, variando desde um mínimo de  $2,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  até um máximo de  $5,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nomeadamente, este valor máximo é superior a alguns valores encontrados nas amostragens com efeito do fumo de tabaco, no entanto, permanece inferior à média dos valores encontrados para as amostras que sofreram influência de fumo. Este facto talvez se fique a dever à localização do café, pois este está situado junto a um cruzamento com semáforos onde os veículos automóveis são obrigados a ficar parados no sinal vermelho, mantendo o motor em funcionamento, contribuindo assim para o aumento da concentração local de benzeno. Mesmo sem a presença de fumo de tabaco, existem sempre trocas de ar ambiente do exterior do café com o interior, contribuindo assim para aumentar os níveis de benzeno no ar interior.

Tabela 41 – Concentrações de benzeno no ar ambiente interior em CCFT e CSFT.

Amostra			$C_{\text{benz.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ (d.p.) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Ar Interior	ACF-6	03-04-04	6,63	6,21 (1,0)
	ACF-7	13-05-04	5,20	
	ACF-8	21-05-04	6,31	
	ACF-9	22-05-04	4,92	
	ACF-10	28-05-04	6,37	
	ACF-13	29-06-04	7,82	
	ACF-14	10-07-04	6,63	
	ACF-15	25-07-04	5,79	
	ASF-6	12-02-08	5,60	4,09 (1,5)
	ASF-7	13-02-08	2,03	
	ASF-8	21-02-08	4,20	
	ASF-9	22-02-08	4,53	

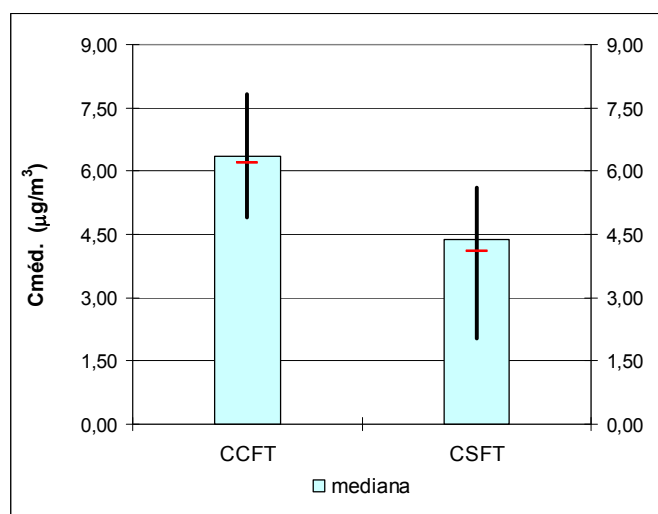


Figura 50 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar ambiente interior em CCFT, e em CSFT.

Embora os valores de concentração de benzeno encontrados neste trabalho tenham por base tempos de amostragem diferentes dos utilizados em outros estudos (e desta forma os valores de concentração não são directamente comparáveis), mesmo assim apresentamos uma comparação com outros estudos realizados em ambientes semelhantes.

O valor médio encontrado nas medições efectuadas em CCFT ( $6,21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) é superior ao valor médio encontrado em determinações no ar interior sob a influência do fumo realizadas em Helsínquia em 1996/97 (média de  $3,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [50], e ligeiramente superior ao valor encontrado nos estudos realizados durante 2002 em Lisboa nos cafés (média de  $5,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7], mas é inferior ao valor médio encontrado em instituições públicas onde era permitido fumar (média de  $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e muito inferior ao valor médio encontrado em Mumbai em escritórios onde era permitido fumar (média de  $49,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [54]. No entanto, o valor máximo encontrado no nosso estudo ( $7,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), é inferior aos valores máximos encontrados nestes três últimos estudos (máximos de 12,5, 11,7 e  $75,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente) (Tab. 42).



Tabela 42 – Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais sob efeito do fumo de tabaco. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	C <sub>min.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Helsínquia	1996-97		3,52		habitações com fumadores	[50]
Mumbai	n.d.	31,8	49,0	75,4	escritórios onde é permitido fumar	[54]
Lisboa	2002	2,2	5,9	12,5	cafés onde é permitido fumar	[7]
		3,1	6,6	11,7	instituições públicas onde é permitido fumar	
Gueifães	2004	4,92	6,21	7,82	café onde era permitido fumar	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de recepção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

Para o caso do CSFT, podemos comparar com os valores encontrados em habitações de não fumadores e outros ambientes de não fumadores. O nosso resultado ( $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), é superior aos valores de Helsínquia 96/97 ( $2,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [50], ao valor encontrado nas Lojas de Lisboa ( $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7] e aos valores encontrados nas habitações do estudo em Florença mas apenas na Primavera ( $3,3$  e  $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [55] e muito próximo do valor nas habitações de não fumadores ( $3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de Lisboa 2002 [7]; no entanto, o valor é próximo do valor encontrado no estudo de Copenhaga em 1997-1998 ( $4,30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [21], mas inferior aos valores encontrados nas habitações do estudo em Florença durante as medições de Inverno ( $5,9$  e  $5,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [55], e muito inferior aos valores encontrados no estudo de Mumbai no quarto sem fonte aparente de benzeno ( $38,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [54] (Tab. 43).

Tabela 43 – Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais onde não estava presente o fumo de tabaco. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	C <sub>min.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>méd.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	C <sub>máx.</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Helsínquia	1996-97		2,12		habitações de não fumadores	[50]
Copenhaga	1997-98		4,30		habitações de não fumadores	[21]
Mumbai	n.d.	29,2	38,0	57,8	quarto sem fontes de benzeno	[54]
Florença	2001-02	3,3	5,9	9,6	habitação 1 sem fumo - Inverno	[55]
		1,7	3,3	6,0	habitação 1 sem fumo - Primavera	
		2,9	5,1	8,7	habitação 2 sem fumo - Inverno	
		1,6	2,7	6,2	habitação 2 sem fumo - Primavera	
Lisboa	2002	1,2	3,8	8,6	habitações de não fumadores	[7]
		0,8	2,5	4,8	lojas (proibido fumar)	
Gueifães	2008	2,03	4,09	5,60	café onde era proibido fumar	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de recepção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

Podemos ainda comparar o nosso valor com outras situações nomeadamente o valor obtido nas escola no estudo de Lisboa ( $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [7]. No entanto, este valor poderá estar um pouco alterado pois algumas medições foram efectuadas em salas de trabalhos manuais e na sala dos professores (onde era permitido fumar) e portanto estarem sujeitas a fontes de benzeno que adulterariam os resultados. O nosso valor médio de concentração de benzeno,  $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$  é muito inferior aos valores encontrados em ambientes interiores no estudo de Mumbai [54] nos quais não estava presente o fumo de tabaco mas foram identificadas outras fontes de benzeno. No laboratório foi obtido o valor  $45,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mas foram identificadas fontes de benzeno no local (nomeadamente o uso deste composto como solvente). Também o valor de  $34,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no hall da biblioteca, estava afectado pelo envernizamento e o próprio ar do exterior como é referido no estudo. Na cozinha o valor encontrado de  $104,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  está afectado das emissões resultantes do uso de fogão a querosene (Tab. 44).

Tabela 44 – Concentrações de benzeno no ar interior em diversos locais. Resumo dos estudos citados no texto.

Cidade	Ano	$C_{\min.}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\text{méd.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$C_{\max.}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ambiente	Ref.
Mumbai	n.d.	17,5	45,5	91,6	laboratório	[54]
		2,9	34,8	296,2	hall biblioteca	
		44,5	104,9	168,9	cozinha com fogão a querosene	
Lisboa	2002	0,1	4,5	11,6	escolas	[7]
Gueifães	2008	2,03	4,09	5,60	café onde era proibido fumar	

n.d. – não disponível: quando a data de realização dos ensaios não é referida no artigo, foi considerada a sua data de recepção/publicação, para o enquadrar na ordem cronológica das referências.

## 6 - CONCLUSÕES

O método de amostragem utilizado permitiu identificar e quantificar a presença de benzeno nas exaustões de veículos automóveis, no ar ambiente exterior de postos de abastecimento de combustível, no ar ambiente exterior na área da Autarquia de Matosinhos e na aldeia de Taliscas, e no ar ambiente em interiores com e sem a influência de fumo de tabaco.

O benzeno é emitido nas exaustões dos veículos automóveis, em concentrações que dependem do tipo de combustível utilizado. O valor médio da concentração de benzeno nas emissões do veículo utilizador de gasolina aditivada, gasolina sem chumbo 98 e gasóleo, foi de 19393  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2235  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e de 428  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente.

No ar exterior nos postos de abastecimento de combustíveis o valor médio da concentração de benzeno foi de 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto do Amial e de 1866  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  no posto de Gondomar. No dia em que se procedeu à descarga de combustível para os depósitos do posto de Gondomar, a concentração de benzeno no ar ambiente foi de 8371  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . As concentrações determinadas demonstram em como o ambiente das estações de abastecimento de combustível, são locais potencialmente perigosos em termos de exposição ao benzeno, pois apesar do tempo de exposição para os clientes ser pequeno as concentrações são elevadas, sendo a exposição muito maior para os trabalhadores desses locais.

No ar ambiente exterior o valor médio da concentração de benzeno nos diversos locais situados na área da Autarquia de Matosinhos foi de 2,46  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto que na aldeia de Taliscas o valor médio de concentração de benzeno foi de 0,87  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

No caso das amostras recolhidas no café com influência de fumo de tabaco o valor de concentração média obtida foi de 6,21  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , e no ar ambiente interior sem influência de fumo de tabaco o valor médio obtido foi de 4,09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Considerando os quatro ambientes diferentes analisados, ar exterior na área da Autarquia de Matosinhos, ar exterior na aldeia de Taliscas, ar interior em cafés com fumo de tabaco e ar interior em cafés sem fumo de tabaco, verifica-se que o fumo de tabaco contribui para o aumento da concentração de benzeno no ar. É mesmo no ar ambiente sob influência do fumo de tabaco, onde se encontra a maior concentração de benzeno em termos de valor médio e em termos de valores pontuais. O valor médio para as determinações no café com fumo de tabaco é superior aos valores mais elevados encontrados no ar ambiente na área da Autarquia de Matosinhos, e cerca de 2,5 vezes superior ao valor médio encontrado na área da Autarquia de Matosinhos.

Na Fig. 51 estão representados os valores médios das concentrações de benzeno obtidas nos vários locais de amostragem.

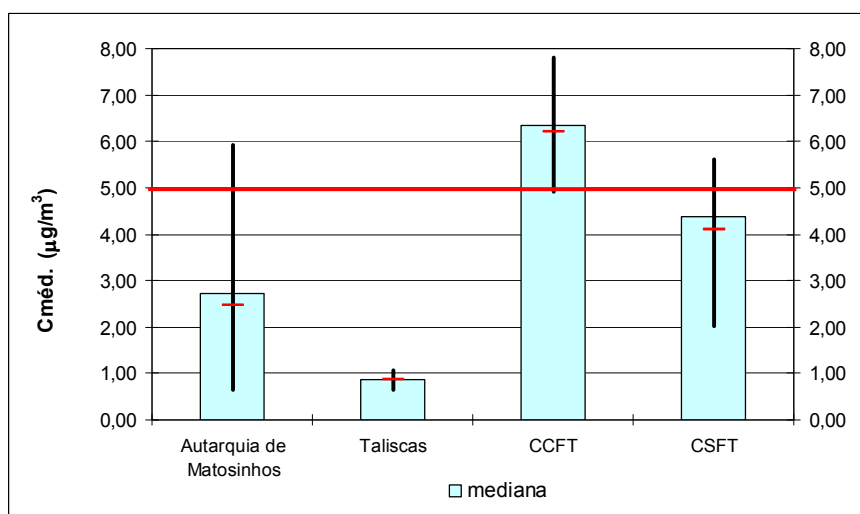


Figura 51 - Valores máximo, mínimo, médio e mediana para concentração de benzeno no ar exterior e no ar interior nos ambientes estudados. A linha a vermelho representa o limite a cumprir a partir de 1 de Janeiro de 2010.

Em termos de valores médios, em segundo lugar aparece o ar interior do CSFT, com valores dentro do intervalo de valores encontrados para a área da Autarquia de Matosinhos, no entanto, o valor médio encontrado no café sem fumo de tabaco é superior ao valor médio encontrado na área da Autarquia de Matosinhos. Este facto poderá ficar a dever-se por um lado à localização do café (junto a um cruzamento com semáforos o que contribui para o aumento das concentrações de benzeno no interior do café) e por outro lado, os valores baixos de concentração encontradas em Custóias contribuem para a diminuição do valor médio na área da Autarquia de Matosinhos.

Em termos de valores médios de concentração em terceiro lugar aparece a área da Autarquia de Matosinhos, embora apresente a maior dispersão de valores. Com o valor médio mais baixo aparece a localidade de Taliscas.

Relativamente ao valor limite a cumprir em Janeiro de 2010, de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  embora não seja aplicável aos ambientes interiores, e o valor limite ser o valor médio anual a cumprir e os valores obtidos nos diferentes ambientes serem representativos de algumas horas de amostragem, verifica-se que:

- i) Todas as determinações no café com fumo de tabaco apresentam valores iguais ou superiores ao valor limite.
- ii) No caso dos café sem fumo de tabaco o valor limite foi ultrapassado em ocasiões pontuais, mas o valor médio é inferior, embora próximo ( $4,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- iii) No caso da área da Autarquia de Matosinhos o valor limite também foi ultrapassado em situações pontuais mas o valor médio ( $2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) é muito inferior ao limite, o que é indicativo (apesar do número limitado de amostras) de que o valor limite será cumprido.
- iv) No caso da localidade seleccionada por não se sentir a influência do tráfego nem da poluição industrial, Taliscas, as determinações reflectem a localização (valor médio de  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), nunca ultrapassaram o valor limite e encontram-se confortavelmente abaixo deste o que é da mesma forma indicativo de que o valor limite será cumprido.

É de referir que as medidas legais tomadas no sentido de terminar com a comercialização da gasolina aditivada em substituição por gasolina sem chumbo, e a proibição de fumar em locais fechados contribuem para a diminuição das emissões de benzeno para o ar ambiente (exterior e interior) permitindo assim evoluir de forma positiva no sentido de se cumprir os objectivos legais impostos de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a partir de 2010, e até obterem-se concentrações inferiores que seria desejável e benéfico do ponto de vista de saúde pública.

Como trabalho futuro, e para esclarecer algumas situações que apareceram durante a realização deste trabalho, poderão ser realizadas novas amostragens em diferentes estações de abastecimento de combustíveis para melhor caracterizar os níveis de concentração de benzeno encontrados nestes locais, realizando também um maior número de amostragens durante as operações de abastecimento dos depósitos das estações, pois trata-se de uma operação que influencia as concentrações locais de benzeno. Deveriam também ser realizadas mais amostragens na estação de monitorização de Matosinhos, pois é o local onde foi detectado o valor mais elevado de concentração de benzeno. No entanto, e como foi realizada apenas uma amostragem, não foi possível clarificar se a concentração encontrada foi casual ou se é representativa da concentração local. Caso as concentrações encontradas fossem da mesma ordem de grandeza, deveriam ser realizadas amostragens em diferentes momentos ao longo de um ano para melhor caracterizar a concentração local (tentar relacionar com as estações, com o fluxo de viaturas, direcção de ventos, etc.) e permitir concluir sobre o cumprimento ou não do valor limite.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Benzene L&E Documents (EPA-454/R-98-011), [http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene\\_pt1.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene_pt1.pdf) (Acedido em Janeiro de 2008) e [http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene\\_pt2.pdf](http://www.epa.gov/ttn/chief/le/benzene_pt2.pdf) (Acedido em Janeiro de 2008).
- [2] Chemical Reagents, Merck, <http://www.merck-chemicals.com/industrial-laboratory-chemicals> (Acedido em Fevereiro de 2008)
- [3] Morrison R., Boyd R., Química Orgânica, Fundação Calouste Gulbenkian, 12ª edição, 1995.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, Technology Transfer Network, Air Toxics Website, Benzene, <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html> (Acedido em Março de 2008).
- [5] Gonzalez-Flesca N., Nerriere E., Leclerc N., Meur S., Marfaing H., Hautermanière A., Zmirou-Navier D. Personal exposure of children and adults to airborne benzene in four French cities, *Atmospheric Environment* 41 (2007), 2549-2558.
- [6] Brocco D., Fratarcangelli R., Lepore L., Petricca M., Ventrome L., Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, *Atmospheric Environment* Vol. 31 (1997), nº 4, 557-566.
- [7] Projecto People – Lisboa – Exposição da População a Poluentes Atmosféricos na Europa – <http://www.citidep.net/people/peoplehome.html> (Acedido em Fevereiro de 2008).
- [8] Esteve-Turrillas F. A. Pastor A., Guardia M., Assessing air quality inside vehicles and at filling stations by monitoring benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes with the use of semipermeable devices, *Analytica Chimica Acta* 593 (2007), 108-116.
- [9] Bono R., Bugliosi E. H., Schiliró T., Gilli G., The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European City; *Atmospheric Environment* 35, Supplement N°1 (2001), S107-S113.
- [10] Leong S.T., Muttamara S., Laortanakul P., Influence of benzene from motorcycles on Bangkok air quality, *Atmospheric Environment* 36 (2002), 651-661.
- [11] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Gasoline (Group 2B), 5 - Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 45 (1989) (p. 159), <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/gasoline/iarc607.htm> (Acedido em Março de 2008).
- [12] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Diesel and Gasoline Engine Exhaust, Diesel engine exhaust (Group 2A) Gasoline engine exhaust (Group 2B), 5 - Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 46 (1989) (p. 41), <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol46/46-01.html> (Acedido em Março de 2008).

- [13] Directiva 98/70/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de Outubro de 1998, relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores diesel e que altera a Directiva 93/12/CEE do Conselho, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 28 de Dezembro de 1998, L350/58 PT.
- [14] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Tobacco Smoking, Conclusions and Evaluations, Vol.: 38 (1986), <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol38/tobaccosmoke.html> (Acedido em Março de 2008).
- [15] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Tobacco Smoking and Tobacco Smoke (Group1), 5 - Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 83 (2002) <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol83/01-smoking.html> (Acedido em Março de 2008).
- [16] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Benzene, 5 - Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 7 (1974) (p.203), <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/benzene/iarc096.htm> (Acedido em Março de 2008).
- [17] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Benzene, 5 - Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 29 (1982) (p.93), <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/benzene/iarc433.htm> (Acedido em Março de 2008).
- [18] International Agency for Research on Cancer – Summaries & Evaluations, Benzene (Group 1), Supplement 7 (1987) (p120), <http://www.intox.org/databank/documents/chemical/benzene/iarc839.htm> (Acedido em Março de 2008).
- [19] U.S. Environmental Protection Agency, Technology Transfer Network, Air Toxics Website, The original list of air pollutants as follows: <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> (Acedido em Março de 2008).
- [20] U.S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment – Carcinogenic Effects of Benzene: an Update (Final), <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=2806> (Acedido em Março de 2008).
- [21] Skov H., Hansen A.B., Lorenzen G., Andersen H.V., Lofstrom P., Christensen C.S., Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark, Atmospheric Environment 35 (2001), 2463-2471.
- [22] Air Quality Guidelines for Europe, Capítulo 5.2, 2<sup>nd</sup> Edition, 2000 – WHO Regional Publications, European Series, Nº 91, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, ISBN 92 890 1358 3, <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf> (Acedido em Junho de 2008).
- [23] Lai H.K. Jantunen M.J., Kunzli N., Kulinskaya E., Colvile R., Nieuwenhuijsen M.J., Determinants of indoor benzene in Europe, Atmospheric Environment 41 (2007), 9128-9135.

- [24] Development of WHO Guidelines for Indoor Air Quality, World Health Organization, [http://www.euro.who.int/Document/AIQ/IAQ\\_mtgrep\\_Bonn\\_Oct06.pdf](http://www.euro.who.int/Document/AIQ/IAQ_mtgrep_Bonn_Oct06.pdf) (Acedido em Junho 2008).
- [25] Involuntary Smoking (Group1), 5. Summary of Data Reported and Evaluation, Vol.: 83 (2002), <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol83/02-involuntary.html> (Acedido em Março de 2008).
- [26] Directiva 1996/62/CE do Conselho de 27 de Setembro 1996, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 21 de Novembro de 1996, L296.
- [27] Directiva 2000/69/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Novembro de 2000, relativa a valores limite para o benzene e o monóxido de carbono no ar ambiente, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 13 de Dezembro de 2000, L313/12 PT.
- [28] Decreto-Lei n.º 111/2002 de 16 de Abril do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Diário da República I Série-A, N.º 89 - 16 Abril de 2002, pág 3711-3721.
- [29] Portaria n.º 125/89 de 18 de Fevereiro, Diário da República I Série, N.º 41 - 18 de Fevereiro de 1989, pág 661 a 662.
- [30] Decreto-Lei n.º 189/99 de 31 de Maio do Ministério da Economia, Diário da República I Série-A, N.º 126 de 31 de Maio de 1999, pág 3107 a 3109.
- [31] Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho do Ministério da Economia, Diário da República I Série-A, N.º 129 de 3 de Junho de 2000, pág. 2572 a 2577.
- [32] Directiva 2000/71/CE de 7 de Novembro, que adapta ao progresso técnicos os métodos de medição definidos nos anexos I, II, III e IV da Directiva 98/70/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, conforme previsto no artigo 10º dessa directiva, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 14 de Novembro de 2000, L287/46 PT.
- [33] Decreto-Lei n.º 254/2001 de 22 de Setembro do Ministério da Economia, Diário da República I Série-A, N.º 254 de 22 de Setembro de 2001, pág. 6027 a 6030.
- [34] Decreto-Lei n.º 54/93 de 26 de Fevereiro, Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, Diário da República I Série-A, N.º 48 de 26 de Fevereiro de 1993, pág. 843 a 844.
- [35] Lei n.º 22/82 de 17 de Agosto da Assembleia da República, Diário da República Vols. Série I, N.º 189 - 17 de Agosto de 1982, p. 2408.
- [36] Decreto-Lei n.º 226/83 de 27 de Maio dos Ministérios da Qualidade de Vida e dos Assuntos Sociais, Diário da República, Vols. Série I, N.º 122 - 23 de Maio de 1983, pág 1940-1945.
- [37] Decreto-Lei n.º 393/88 de 8 de Novembro do Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Diário da República Vols. Série I, N.º 258 - 8 de Novembro de 1988, pág. 4468-4471.



- [38] Decreto-Lei n.º 287/89 de 30 de Agosto do Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Diário da República Vols. I Série, N.º 199 - 30 de Agosto de 1989, pág 3669.
- [39] Decreto-Lei n.º 200/91 de 29 de Maio do Ministério da Saúde, Diário da República. - Vols. I Série-A, N.º 123 - 29 de Maio de 1991, pág 2950.
- [40] Decreto-Lei n.º 276/92 de 12 de Dezembro do Ministério das Obras Públicas Transportes e Comunicações, Diário da República, Vols. I Série-A, N.º 286 - 12 de Dezembro de 1992, pág 5686-5687.
- [41] Decreto-Lei n.º 283/98 de 17 de Setembro do Ministério do Equipamento, do Planeamento e da Administração do Território, Diário da República Vols. I Série-A, N.º 215 - 17 de Setembro de 1998, pág 4801.
- [42] Decreto-Lei n.º 138/2003 de 28 de Junho do Ministério das Obras Públicas, Transportes e Habitação, Diário da República Vols. Série I-A, N.º 147- 28 de Junho de 2003, pág 3733-3734.
- [43] Portaria n.º 821/91 de 12 de Agosto dos Ministérios da Saúde e do Ambiente e Recursos Naturais, Diário da República Vols. I Série-B, N.º 184 - 12 de Agosto de 1991, pág. 4086 a 4087.
- [44] Directiva 89/622/CEE do Conselho de 13 de Novembro de 1989, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros em matéria de rotulagem dos produtos do tabaco, Jornal Oficial, de 8 de Dezembro de 1989, L359.
- [45] Directiva 90/239/CEE do Conselho de 17 de Maio de 1990, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros sobre o teor máximo de alcatrão nos cigarros, Jornal Oficial, de 30 de Maio de 1990, L137.
- [46] Directiva 2001/37/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 5 de Junho de 2001, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-membros no que respeita ao fabrico, à apresentação e à venda de produtos do tabaco, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 18 de Julho de 2001, L194.
- [47] Decreto-Lei n.º 25/2003 de 4 de Fevereiro do Ministério da Saúde, Diário da República, Vols. I Série-A, N.º 29 - 4 de Fevereiro de 2003, pág 712-716.
- [48] Decreto-Lei n.º 76/2005 de 4 de Abril - Ministério da Saúde, Diário da República Vols. Série I-A, N.º 65 - 4 de Abril de 2005, pág 2805-2810.
- [49] Lei n.º 37/2007 de 14 de Agosto da Assembleia da República, Diário da República, Vols. I Série - N.º 156 - 14 de Agosto de 2007, pág. 5277-5285.
- [50] Edwards R.D., Jantunen M.J., Benzene exposure in Helsinki, Finland, Atmospheric Environment 35 (2001), 1411-1420.

- [51] Kourtidis K.A., Ziomas I., Zerefos C., Kosmidis E., Symeonidis P., Christophilopoulos E., Karathanassis S., Mploutsos A., Benzene, toluene, ozone, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment* 36 (2002), 5355-5364.
- [52] Palmgren F., Hansen A.B., Berkowicz R., Skov H., Benzene emission from the actual car fleet in relation to petrol composition in Denmark, *Atmospheric Environmental* 35 Supplement N.º 1 (2001), S35-S42.
- [53] Bravo H., Sosa R., Sanchez P., Bueno E., Gonzalez L., Concentration of benzene and toluene in the atmosphere of the southwest area at the Mexico City Metropolitan Zone, *Atmospheric Environment* 36 (2002), 3843-3849.
- [54] Srivastava P.K., Pandit G.G., Sharma S., Rao A.M.M., Volatile organic compounds in indoor environments in Mumbai, India, *The Science of the Total Environment* 255 (2000), 161-168.
- [55] Fondelli M.C. Bavazzano P., Grechi D., Gorini G., Miligi L., Marchese G., Cenni I., Scala D., Chellini E., Costantini A.S., Benzene exposure in a sample of population residing in a district of Florence, Italy, *Science of the Total Environment* 392 (2008), 41-49.
- [56] Elbir T. Cetin B., Cetin E., Bayram A., Odabasi M., Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey, *Environ Monit Assess* 133 (2007), 149-160.
- [57] Lee C. Choi Y.J., Jung J.S., Lee J.S., Kim K.H., Kim Y.J., Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocabons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air, *Atmospheric Environment* 39 (2005), 2225-2234.
- [58] Joobs P.E. Godoi A.F.L., Jong R.D., Zeeuw., Grieken R.V., Trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in environmental samples by low-pressure gas chromatography-ion trap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 985 (2003), 191-196.
- [59] Miranda R. Tomaz E., Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil, *Atmospheric Research* 87 (2008), 147-157.
- [60] M.I. Khoder, Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo, *Atmospheric Environment* 41 (2007), 554-566.
- [61] Yassaa N. Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P., Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using Beta-cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry, *Chemosphere* 63 (2006), 502-508.
- [62] CEN/TC 264Work Programme,  
<http://www.cen.eu/eseach/extendedsearch.aspx> (Acedido em Abril de 2008).
- [63] Hidrocarbons, aromatic: Method 1501, <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/1501.pdf> (Acedido em Fevereiro de 2008).

# ANEXOS

## ANEXO A – Ficha de dados de segurança do Benzeno e do Dissulfureto de Carbono

### A.1 - Ficha de Dados de Segurança do Benzeno

#### 1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome de produto: benzeno

#### 2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Precauções para o homem e para o ambiente: Pode causar o cancro. Pode causar alterações genéticas hereditárias. Também tóxico: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Também nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Facilmente inflamável. Irritante para os olhos e pele.

#### 3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Fórmula:	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Massa molar:	78,11 g/mol
Nº CAS:	71-43-2
No. CE:	200-753-7
No. De Index:	601-020-00-8
Classificação:	F,T, carc. Cat. 1, Mut. Cat. 2, R45-R46-R11-R36/38-R48/23/24/25-R65

#### 4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral: Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado: Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele: Lavar com sabão e muita água. Transportar imediatamente paciente para um Hospital. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos: Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido: NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

#### 5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção: Para fogos incipientes ou pequenos usar meios como espuma de álcool, pó seco ou dióxido de carbono. Para grandes fogos aplicar água desde o mais longe possível, usar grandes quantidades de água (inundação) aplicadas como nevoeiro ou spray; córregos sólidos de água podem não ser efectivos. Esfrie todos os depósitos ou vasilhas com grandes e inundantes quantidades de água.

Perigos específicos: *Flash back* possível acima de uma distância considerável. Pode ocorrer a explosão do recipiente em situações de incêndio.

Equipamento especial de protecção a utilizar pelo pessoal de combate a incêndio: Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações: Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

## 6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais: Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Retirar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

Precauções ambientais: Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

Métodos de limpeza: Controlar e recuperar o líquido derramado com um produto absorvente não combustível, (por exemplo areia, terra, terra diatomácea, vermiculite) e por o líquido dentro de contentores para eliminação de acordo com as regulações locais / nacionais (ver secção 13).

## 7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Manuseamento: Evitar a exposição - obter instruções específicas antes da utilização. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

Armazenagem: Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

## 8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual: Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos: Manusear com luvas. As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivado dele.

Protecção dos olhos: Óculos de segurança.

Protecção do corpo e da pele: Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene: Evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário. Lavar as mãos antes de interrupções do trabalho, e imediatamente a seguir ao manuseamento do produto.

## 9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico: líquido

Cor: incolor

Dados de segurança:

pH: dados não disponíveis

Ponto de fusão: 5,5 °C

Ponto de ebulição: 80,0 - 80,2 °C

Ponto de inflamação: -11,0 °C - câmara fechada

Temperatura de ignição: 562 °C

Limites de explosão, inferior: 1,3 % (V)

Limite de explosão, superior: 8 % (V)

Pressão de vapor: 221,3 hPa a 37,7 °C

99,5 hPa a 20,0 °C

Densidade: 0,88 g/cm<sup>3</sup>

Hidrossolubilidade: dados não disponíveis

## 10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade em armazenamento: Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

Condições a evitar: Calor, chamas e faíscas.

Matérias a evitar: Ácidos, Bases, Halogénios, Agentes oxidantes fortes, Sais metálicos

Produtos de decomposição perigosos: Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. Óxidos de carbono

## 11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda:

DL50 Oral - ratazana - 2.990 mg/kg

CL50 Inalação - ratazana - fêmea - 4 h - 44.700 mg/m<sup>3</sup>

DL50 Dérmico - coelho - 8.263 mg/kg

Irritação ou corrosão:

Pele - coelho - Efeitos irritantes sobre a pele

Olhos - coelho - Irritação dos olhos

Sensibilização: dados não disponíveis

Exposição crónica

Carcinogenicidade - Humano - macho - Inalação

Oncogenia: Carcinogénico segundo os critérios de RTECS. Leucemia Sangue: trombocitopenia

Carcinogenicidade - ratazana - Oral

Oncogenia: Carcinogénico segundo os critérios de RTECS. Sistema endócrino: Tumores Leucemia

Este produto é ou contém um componente que foi relatado como sendo carcinogénico segundo sua classificação pela IARC, OSHA, ACGIH, NTP ou EPA.

Genotoxicidade in vitro - Humano - linfócito

Troca de cromátídeos homólogos

Genotoxicidade in vitro - rato - linfócito

Mutação de células somáticas de mamíferos.

Genotoxicidade in vivo - rato - Inalação

Troca de cromátídeos homólogos

Efeitos tóxicos no desenvolvimento - ratazana - Inalação

Efeitos no embrião ou no feto: Estruturas extra-embrionárias (por exemplo, placenta, cabo umbilical)

Efeitos no embrião ou no feto: Fetotoxicidade (excepto a morte, por exemplo, atrofia do feto).

Efeitos tóxicos no desenvolvimento - rato - Inalação

Efeitos no embrião ou no feto: Alterações citológica (incluindo o material genético das células somáticas), Malformações Específicas do Desenvolvimento: sangue e sistema linfático (incluindo baço e medula óssea).

Toxicidade reprodutiva - rato - intraperitoneal

Efeitos sobre fertilidade: Mortalidade antes da implantação (por exemplo: a redução do número de implantes por fêmea; nº total de implantes por corpo lúteo) Efeitos no embrião ou no feto: morte fetal.

Sinais e sintomas de exposição:

Náusea, Vertigem, Dor de cabeça, narcose, IA inalação de altas concentrações de benzeno pode ter um efeito inicialmente estimulador do sistema nervoso central, caracterizado por um estado de animação excessiva, excitação nervosa e/ou estouvamento, depressão, sonolência ou fadiga. A vítima pode sentir aperto no peito, falta de ar e perda de consciência. Tremores, convulsões e morte devido a parada respiratória ou colapso circulatório podem ocorrer dentro de alguns minutos a várias horas após exposições graves. A aspiração de pequenas quantidades de líquido provoca imediatamente edema pulmonar e hemorragia do tecido pulmonar. O contato direto com a pele pode provocar eritema. O contato repetido ou prolongado com a pele pode provocar ressecamento, dermatite esfoliativa ou o desenvolvimento de infecções cutâneas secundárias. O principal órgão-alvo é o sistema hematopoiético. À medida que o quadro evolui, pode ocorrer sangramento nasal, gengival ou das membranas mucosas, desenvolvimento de manchas purpúricas, pancitopenia, leucopenia, trombocitopenia, anemia aplásica e leucemia. A medula óssea pode apresentar-se normal, aplásica ou hiperplásica e pode não correlacionar-se com os tecidos hematopoiéticos periféricos. O início dos efeitos da exposição prolongada ao benzeno pode demorar vários meses ou anos para aparecer, após o término da exposição, doenças do sangue

Efeitos potenciais sobre a saúde:

Inalação Tóxico se inalado. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.

Pele Tóxico se absorvido através da pele. Causa uma irritação da pele.

Olhos Causa uma irritação nos olhos.

Ingestão Tóxico se ingerido. Perigo de aspiração se for engolido - pode entrar nos pulmões e causar danos.

Orgãos alvo Sangue, Olhos, Sistema reprodutivo feminino, Medula óssea.

## 12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Informação sobre eliminação (persistência e degradabilidade)

Biodegradabilidade	Resultado: - Rápida e biodegradável.
Bioacumulação	Leuciscus idus (Carpa dourada) - 3 d Factor de bioconcentração (BCF): 10
Efeitos de ecotoxicidade	
Toxicidade em peixes	CL50 - Oncorhynchus mykiss (truta arco-íris) - 5,90 mg/l - 96 h CL50 - Pimephales promelas (vairão gordo) - 15,00 - 32,00 mg/l - 96 h CL50 - Lepomis macrochirus - 230,00 mg/l - 96 h NOEC - Pimephales promelas (vairão gordo) - 10,2 mg/l - 7 d LOEC - Pimephales promelas (vairão gordo) - 17,2 mg/l - 7 d
Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos.	CE50 - Daphnia magna - 22,00 mg/l - 48 h CE50 - Daphnia magna - 9,20 mg/l - 48 h
Toxicidade em algas	CE50 - Selenastrum capricornutum (alga verde) - 29,00 mg/l - 72 h
Informações suplementares sobre a ecologia: dados não disponíveis	

### 13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto: Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de eliminação de lixo para eliminar esse material.

Embalagens contaminadas: Eliminar como produto Não utilizado.

### 14. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

#### ADR/RID

Número ONU: 1114 Classe: 3 Grupo de embalagem: II

Denominação de expedição correcta: BENZENE

#### IMDG

Número ONU: 1114 Classe: 3 Grupo de embalagem: II EMS-No:

F-E, S-D

Denominação de expedição correcta: BENZENE

Poluente marinho: No

#### IATA

Número ONU: 1114 Classe: 3 Grupo de embalagem: II

Denominação de expedição correcta: Benzene

### 15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Rotulado de acordo com as directivas da CE

Rotulagem CE

Símbolo	F T	Facilmente inflamável Tóxico
Frases R	45	Pode causar o cancro. Facilmente inflamável.



	46 48/23/24/25  65 11 36/38	Pode causar alterações genéticas hereditárias. Tóxico também: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação, contacto com a pele e ingestão. Também nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Facilmente inflamável. Irritante para os olhos e pele.
Frases S	53 45	Evitar a exposição – obter instruções específicas antes da utilização. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).
Reservado aos utilizadores profissionais.		

## 16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Outras informações: Direitos exclusivos, 2007, da Sigma-Aldrich. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam corretas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A Sigma-Aldrich não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

### A.2 - Ficha de Dados de Segurança do Dissulfureto de Carbono

#### 1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: Dissulfureto de Carbono

#### 2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Precauções para o homem e para o ambiente: Facilmente inflamável. Irritante para os olhos e pele. Tóxico: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Possíveis riscos de comprometer a fertilidade. Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência.

#### 3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Formula: CS<sub>2</sub>  
 Peso molecular: 76,14 g/mol  
 N° CAS: 75-15-0  
 No. CE: 200-843-6  
 No. de Index: 006-003-00-3  
 Classificação: F, T, Repr.Cat.3, R11-R36/38- R48/23- R62- R63

#### 4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral: Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado: Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele: Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos: Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido: NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

#### 5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção: Para fogos incipientes ou pequenos usar meios como espuma de álcool, pó seco ou dióxido de carbono. Para grandes fogos aplicar água desde o mais longe possível, usar grandes quantidades de água (inundação) aplicadas como nevoeiro ou spray; córregos sólidos de água podem não ser efectivos. Esfrie todos os depósitos ou vasilhas com grandes e inundantes quantidades de água.

Perigos específicos: *Flash back* possível acima de uma distância considerável. Pode ocorrer a explosão do recipiente em situações de incêndio. Vapores podem formar misturas explosivas com o ar. Pode explodir quando aquecido.

Equipamento especial de protecção a utilizar pelo pessoal de combate a incêndio: Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações: Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

#### 6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais: Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Retirar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

Precauções ambientais: Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

Métodos de limpeza: Controlar e recuperar o líquido derramado com um produto absorvente não combustível, (por exemplo areia, terra, terra diatomácea, vermiculite) e por o líquido dentro de contentores para eliminação de acordo com as regulações locais / nacionais (ver secção 13).

#### 7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Manuseamento: Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa.

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

Armazenagem: Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

Refrigerar antes de abrir.

## 8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual: Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, usa um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo AXBEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos: Manusear com luvas. As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivado dele.

Protecção dos olhos: Óculos de segurança.

Protecção do corpo e da pele: Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das Substâncias Perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene: Evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário. Lavar as mãos antes de interrupções do trabalho, e imediatamente a seguir ao manuseamento do produto.

## 9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico: líquido

Cor: incolor

Odor: Fedor

Dados de segurança:

pH: dados não disponíveis

Ponto de fusão: -112 - -111 °C

Ponto de ebulição: 46 °C

Ponto de inflamação: -30 °C - câmara fechada

Temperatura de ignição: 100 °C

Limites de explosão, inferior: 1,3 % (V)

Limite de explosão, superior: 50 % (V)

Pressão de vapor: 394,956 hPa a 20 °C

1.342,711 hPa a 55 °C

Densidade: 1,266 g/cm<sup>3</sup>

Hidrossolubilidade: dados não disponíveis

Coefficiente de repartição noctanol/água: log Pow: 2,16

Densidade do vapor: 2,63 (Ar = 1,0)

## 10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Estabilidade em armazenamento: Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

Condições a evitar: Calor, chamas e faíscas.

Matérias a evitar: Metais alcalinos, Zinco, Aminas, Azidas, Oxidantes

Produtos de decomposição perigosos: Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. Óxidos de Carbono, Óxidos de Enxofre

## 11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda: dados não disponíveis

Irritação ou corrosão: dados não disponíveis

Sensibilização: dados não disponíveis

Exposição crônica:

Experimentos laboratoriais demonstraram efeitos mutagênicos.

Pode provocar desordens reprodutivas.

Sinais e sintomas de exposição

Pode provocar convulsões.

Efeitos potenciais sobre a saúde

Inalação Tóxica se inalado. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.

Pele Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Causa uma irritação da pele.

Olhos Causa uma irritação nos olhos.

Ingestão pode ser perigoso se for engolido.

Órgãos alvo Olhos, Nervos, Fígado, Rim, Coração, Sistema cardiovascular, Sistema reprodutivo masculino, Sistema reprodutivo feminino.

## 12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Informação sobre eliminação (persistência e degradabilidade): dados não disponíveis

Efeitos de ecotoxicidade:

Toxicidade em peixes: CL50 - outros peixes - 162 mg/l - 96 h

Toxicidade em algas:

Informações suplementares sobre a ecologia: dados não disponíveis

## 13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto: Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Observar todos os regulamentos ambientais federais, estaduais e locais. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material.

Embalagens contaminadas: Eliminar como produto Não utilizado.

#### 14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

##### ADR/RID

Número ONU: 1131 Classe: 3 (6.1) Grupo de embalagem: I

Denominação de expedição correcta: CARBON DISULPHIDE

##### IMDG

Número ONU: 1131 Classe: 3 (6.1) Grupo de embalagem: I EMS-No:

F-E, S-D

Denominação de expedição correcta: CARBON DISULPHIDE

Poluente marinho: No

##### IATA

Número ONU: 1131 Classe: 3 (6.1)

Denominação de expedição correcta: Carbon disulphide

IATA Passenger: Não permitido para o transporte

IATA Cargo: Não permitido para o transporte

#### 15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Rotulado de acordo com as directivas da CE

Rotulagem CE

Símbolo	F T	Facilmente inflamável Tóxico
Frases R	11	Facilmente inflamável.
	36/38	Irritante para os olhos e pele.
	48/23	Tóxico: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação
	62	Possíveis riscos de comprometer a fertilidade.
	63	Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência.
Frases S	16	Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.
	33	Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
	36/37	Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.
	45	Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

#### 16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Outras informações: Direitos exclusivos, 2007, da Sigma-Aldrich. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno. Acredita-se que as informações acima estejam corretas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A Sigma-Aldrich não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

## ANEXO B – Preparação das Curvas de Calibração

### B.1 – Preparação das soluções padrão

Tabela B1 – Preparação das soluções padrão para a recta de calibração para o intervalo de concentrações de 1,3 a 26,0 mg/L utilizada nas amostragens efectuadas em 2003.

Solução Padrão mãe			Soluções Padrões		
Massa benzeno (mg)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)	Vol. Sol.Padrão mãe (mL)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)
0,65	5,00	130	0,10	10,00	1,3
			0,20	10,00	2,6
			0,30	10,00	3,9
			0,40	10,00	5,2
			1,00	10,00	13,0
			1,50	10,00	19,5
			2,00	10,00	26,0

Tabela B2 – Preparação das soluções padrão para a recta de calibração para o intervalo de concentrações de 52 a 326 mg/L utilizada nas amostragens efectuadas em 2003.

Solução Padrão mãe			Soluções Padrões		
Massa benzeno (mg)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)	Vol. Sol.Padrão mãe (mL)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)
5,58	10,00	606	0,85	10,00	52
			2,15	10,00	130
			2,40	10,00	145
			3,60	10,00	217
			2,70	5,00	326

Tabela B3 – Preparação das soluções padrão para a recta de calibração para o intervalo de concentrações de 0,58 a 17,4 mg/L utilizada nas amostragens efectuadas em 2004.

Solução Padrão mãe			Soluções Padrões		
Massa benzeno (mg)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)	Vol. Sol.Padrão mãe (mL)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)
0,58	10,00	58,00	0,05	5,00	0,58
			0,10	5,00	1,16
			0,50	5,00	5,80
			1,00	5,00	11,6
			1,50	5,00	17,4

Tabela B4 – Preparação das soluções padrão para a recta de calibração para o intervalo de concentrações de 0,39 a 19,6 mg/L utilizada nas amostragens efectuadas em 2008.

Solução Padrão mãe			Soluções Padrões		
Massa benzeno (mg)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)	Vol. Sol.Padrão mãe (mL)	Vol. Diluição (mL)	Conc. (mg/L)
0,49	25,00	19,6	0,20	10,00	0,39
			1,00	10,00	1,96
			2,00	10,00	3,92
			2,00	5,00	7,84
			3,50	5,00	13,7
			10,00	10,00	19,6

## B.2 - Leituras no cromatógrafo das soluções padrão

Tabela B5 – Resultados das áreas obtidos para a Curva de Calibração para o intervalo de concentrações de 1,3 a 26,0 mg/L.

Concentração (mg/L)	Leituras da área (V.min)			Média	Desv. Padrão	DPR%
1,3	9181	8533	8243	8652	480	5,6
2,6	10286	9548	8701	9512	793	8,3
3,9	10824	10157	--	10491	472	4,5
5,2	13241	13499	--	13370	182	1,4
13,0	23541	22205	--	22873	945	4,1
19,5	30441	27839	27524	28601	1601	5,6
26,0	38537	34888	34254	35893	2312	6,4

Tabela B6 – Resultados das áreas obtidos para a Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 52 a 326 mg/L.

Concentração (mg/L)	Leituras da área (V.min)			Média	Desv. Padrão	DPR%
52	58193	55693	54084	55990	2071	3,7
130	264 084	266 163	--	265 124	1470	0,6
145	354 001	339 883	--	346 942	9983	2,9
217	538 388	593 022	--	565 705	38632	6,8
326	780 298	802 039	--	791 168	15374	1,9

Tabela B7 – Resultados das áreas obtidos para a Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,58 a 17,4 mg/L.

Concentração (mg/L)	Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
0,58	5968	5961	6239	6056	159	2,6
1,16	16295	16262	14937	15831	775	4,8
5,80	93199	93441	92993	93211	224	0,2
11,6	183 939	178 898	186 701	183 179	3957	2,2
17,4	281 460	258 946	272 275	270 894	11320	4,2

Tabela B8 – Resultados das áreas obtidos para a Curva de calibração para o intervalo de concentrações de 0,39 a 19,6 mg/L.

Concentração (mg/L)	Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
0,0	3860	3883	3600	3781	157	4,2
0,39	7840	8066	8183	8030	174	2,2
1,96	23562	24381	24418	24120	484	2,0
3,92	50475	51599	54652	52242	2161	4,1
7,84	104 864	104 919	105 186	104 990	172	0,2
13,7	186 120	195 145	183 970	188 412	5929	3,1
19,6	274 417	280 942	274 161	276 507	3843	1,4

### B.3 - Leituras no cromatógrafo das amostras

Tabela B9 – Amostras realizadas no ar ambiente junto ao escape dos veículos automóveis.

Amostra		Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
Combustível	S/ Pb	25024	25578	25085	25229	304	1,2
		19726	17219	20878	19274	1871	9,7
		26089	24279	26924	25764	1352	5,2
	Gasóleo	12327	12189	12460	12325	136	1,1
		7118	7453	7595	7389	245	3,3
		10677	10759	10802	10746	64	0,6
	S Adit.	363 216	366 528	377 513	369 086	7484	2,0
		320 841	329 983	287 367	312 730	22436	7,2
		146 358	142 875	156 265	148 499	6947	4,7



Tabela B9 – Amostras realizadas no ar ambiente exterior na proximidade de estações de abastecimento de combustíveis.

Amostra	Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
Amial	8066	8785	7973	8275	444	5,4
	7587	7804	7218	7536	296	3,9
	7491	7618	7485	7531	75,1	1,0
Gondomar	27440	27903	26796	27380	556	2,0
	28631	28053	26598	27761	1048	3,8
Gondomar c/ descarga	153 316	161 431	149 964	154 904	5896	3,8

Tabela B10 – Amostras realizadas no ar ambiente exterior em locais situados dentro da área da Autarquia de Matosinhos e ar ambiente exterior numa aldeia afastada de centros urbanos.

Amostra		Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
AM	AC-3	5956	5166	5354	5492	413	7,5
	AC-4	15397	15299	17726	16141	1374	8,5
	AC-6	12486	14445	14346	13759	1104	8,0
	AC-7	90889	96915	84581	90795	6168	6,8
	AC-8	13370	15555	13733	14219	1171	8,2
	AM-1	137 113	127 317	134 929	133 120	5143	3,9
	AP-1	43413	44587	40765	42922	1958	4,6
	AP-2	27551	26881	27930	27454	531	1,9
	AP-5	36471	36120	35673	36088	400	1,1
T	AT-3	10636	10361	10745	10581	198	1,9
	AT-4	8541	8485	7941	8322	331	4,0

Tabela B11 – Amostras realizadas no ar ambiente interior em cafés.

Amostra		Leituras da área (V.min)			Média	Desv Padrão	DPR%
Fumo tabaco presente	ACF-6	49373	48581	45600	47851	1990	4,2
	ACF-7	114 038	126 567	117 291	119 299	6501	5,5
	ACF-8	144422	158921	131204	144849	13863	9,6
	ACF-9	42084	42078	48478	44213	3693	8,4
	ACF-10	157588	148535	132574	146232	12665	8,7
	ACF-13	163811	196845	179009	179888	16535	9,2
	ACF-14	158049	162881	136415	152448	14094	9,2
	ACF-15	140381	133864	124064	132770	8213	6,2
S/ fumo tabaco	ASF-6	54428	59778	56790	56999	2681	4,7
	ASF-7	22032	20256	21654	21314	936	4,4
	ASF-8	66634	60729	63511	63625	2954	4,6
	ASF-9	54078	57752	54146	55325	2102	3,8

## ANEXO C – Anexos do Decreto-Lei 104/2000 de 3 de Junho

<b>Pressão de vapor (método Reid):</b>						
De 1 de Maio a 30 de Setembro <sup>(2)</sup> ...	kPa	45,0	60,0	45,0	60,0	pr En 13016-1(DVPE).
Em Outubro e Abril <sup>(3)</sup> .....	kPa	<sup>(2)</sup> 60,0	<sup>(3)</sup> 90,0	<sup>(3)</sup> 60,0	<sup>(2)</sup> 90,0	pr En 13016-1(DVPE).
De 1 de Novembro a 31 de Março <sup>(3)</sup>	kPa	60,0	90,0	60,0	90,0	pr En 13016-1(DVPE).
<b>Destilação:</b>						
<b>Evaporada a 70° C:</b>						
De 1 de Maio a 30 de Setembro	% v/v	20,0	48,0	20,0	48,0	EN ISO 3405.
De 1 de Outubro a 30 de Abril ...	% v/v	22,0	50,0	22,0	50,0	EN ISO 3405.
Evaporada a 100° C .....	% v/v	46,0	71,0	46,0	71,0	EN ISO 3405.
Evaporada a 150° C .....	% v/v	75,0	-	75,0	-	EN ISO 3405.
Ponto final .....	° C	-	210	-	210	EN ISO 3405.
Resíduo .....	% v/v	-	2	-	2	EN ISO 3405.
<b>Análise de hidrocarbonetos:</b>						
Olefinas <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> .....	% v/v	-	<sup>(7)</sup> 18,0	-	<sup>(7)</sup> 18,0	ASTM D1319.
Aromáticos <sup>(4)</sup> <sup>(5)</sup> <sup>(6)</sup> .....	% v/v	-	42,0	-	42,0	ASTM D1319.
Benzeno <sup>(8)</sup> .....	% v/v	-	1,0	-	1,0	EN 12177. EN 238.

Figura C1 - Anexo I publicado no Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho com as especificações das gasolinas sem chumbo a comercializar até 31 de Dezembro de 2004, adaptado de [31].

ANEXO II  
Especificações de gasóleo

Característica	Unidade	Limites <sup>(1)</sup>		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	
Índice de cetano .....		51,0	-	EN ISO 5165.
Índice de cetano calculado .....		46,0		EN ISO 4264.
Massa volúmica a 15°C <sup>(2)</sup> .....	kg/m³	820	845	EN ISO 3675. EN ISO 12185.
Viscosidade a 40°C .....	mm²/s	2,00	4,50	EN ISO 3104.
<b>Destilação:</b>				
Evaporado a 250°C .....	% v/v	-	<65	pr EN ISO 3405.
Evaporado a 350°C .....	% v/v	85	<65	
Evaporado a 360°C .....	% v/v	95	-	
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos <sup>(3)</sup> .....	% m/m	-	11,0	IP 391.
Teor de enxofre <sup>(4)</sup> .....	mg/kg	-	350	EN ISO 14596 <sup>(2)</sup> . EN ISO 8754. EN 24260.

Figura C2 - Anexo II publicado no Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho com as especificações do gasóleo a comercializar até 31 de Dezembro de 2004, adaptado de [31].

**ANEXO III**  
**Especificações de gasolinas sem chumbo**

Características	Unidade	Euro Super Limites (1)		Super plus Limites (1)		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Análise de hidrocarbonetos: Aromáticos (2) (3) (4) .....	% v/v	—	35,0	—	35,0	ASTM D1319.
Teor de enxofre (5) .....	mg/kg	—	50	—	50	EN ISO 14596. EN ISO 8754. EN 24260.

(1) Os valores indicados na especificação são «valores reais». Para fixar os seus valores limite, aplicam-se os termos da norma ISO 4259, «Petroleum products-Determination and application of precision data in relation to methods of test», e, para fixar um valor mínimo, tem-se em consideração uma diferença mínima de 2R acima de zero (R=reprodutibilidade). Os resultados das medições individuais serão interpretados com base nos critérios constantes da norma ISO 4259 (publicada em 1995).

(2) O teor dos compostos aromáticos será determinado com vista à introdução das correções em conformidade com o requisito 13.2 do método ASTM D 1319:1995.

(3) Se a amostra contiver ETBE (éter etil-térbutilico), a zona aromática será determinada a partir do análise realizada a partir do analítico normalizado utilizado na amostra de ETBE.

(4) Para efeitos desta norma, aplica-se o método ASTM D 1319:1995 sem fase facultativa de desparafinação. Por conseguinte, não se aplicam os requisitos 6.1, 10.1 e 14.1.

(5) Em caso de conflito deve ser usado o primeiro método de ensaio indicado.

Figura C3 - Anexos III publicado no Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho com as especificações das gasolinas sem chumbo a comercializar a partir de 1 de Janeiro de 2005 [31].

**ANEXO IV**  
**Especificações de gasóleo**

Características	Unidade	Limites (1)		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de enxofre (2) .....	mg/kg	—	50	EN ISO 14596. EN ISO 8754. EN 24260.

(1) Os valores indicados na especificação são «valores reais». Para fixar os seus valores limite, aplicam-se os termos da norma ISO 4259, «Petroleum products-Determination and application of precision data in relation to methods of test», e, para fixar um valor mínimo, tem-se em consideração uma diferença mínima de 2R acima de zero (R=reprodutibilidade). Os resultados das medições individuais serão interpretados com base nos critérios constantes da norma ISO 4259 (publicada em 1995).

(2) Em caso de conflito deve ser usado o primeiro método de ensaio indicado.

Figura C4 - Anexo IV, publicado no Decreto-Lei n.º 104/2000 de 3 de Junho Especificações do gasóleo a comercializar a partir de 1 de Janeiro de 2005 [31].

# ANEXO D – Medições de benzeno efectuadas pela CCDR-N

Tabela D1 - Concentração horária de benzeno obtidas na estação de Custóias.

Data	Hora	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>méd.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Data	Hora	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>méd.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Data	Hora	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>méd.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Data	Hora	C <sub>benz.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	C <sub>méd.</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
20-Abr	13:00	0	0	30-Jun	11:00	0	0	26-Jul	15:00	0	2	9-Ago	12:00	1	0
20-Abr	14:00	0		30-Jun	12:00	0		26-Jul	16:00	4		9-Ago	13:00	0	
20-Abr	15:00	0		30-Jun	13:00	0		26-Jul	17:00	6		9-Ago	14:00	0	
20-Abr	16:00	0		30-Jun	14:00	0		26-Jul	18:00	4		9-Ago	15:00	0	
20-Abr	17:00	0		30-Jun	15:00	0		26-Jul	19:00	5		9-Ago	16:00	0	
20-Abr	18:00	0		30-Jun	16:00	0		26-Jul	20:00	5		9-Ago	17:00	0	
20-Abr	19:00	0		30-Jun	17:00	0		26-Jul	21:00	4		9-Ago	18:00	0	
20-Abr	20:00	0		30-Jun	18:00	0		26-Jul	22:00	2		9-Ago	19:00	0	
20-Abr	21:00	0		30-Jun	19:00	0		26-Jul	23:00	2		9-Ago	20:00	0	
20-Abr	22:00	0		30-Jun	20:00	0		27-Jul	0:00	3		9-Ago	21:00	0	
20-Abr	23:00	0		30-Jun	21:00	0		27-Jul	1:00	1		9-Ago	22:00	0	
21-Abr	0:00	0		30-Jun	22:00	0		27-Jul	2:00	0		9-Ago	23:00	0	
21-Abr	1:00	0	0	30-Jun	23:00	0	0	27-Jul	3:00	0	2	10-Ago	0:00	0	0
21-Abr	2:00	0		1-Jul	0:00	0		27-Jul	4:00	1		10-Ago	1:00	0	
21-Abr	3:00	0		1-Jul	1:00	0		27-Jul	5:00	2		10-Ago	2:00	0	
21-Abr	4:00	0		1-Jul	2:00	1		27-Jul	6:00	2		10-Ago	3:00	0	
21-Abr	5:00	0		1-Jul	3:00	0		27-Jul	7:00	3		10-Ago	4:00	0	
21-Abr	6:00	0		1-Jul	4:00	0		27-Jul	8:00	3		10-Ago	5:00	0	
21-Abr	7:00	0		1-Jul	5:00	0		27-Jul	9:00	2		10-Ago	6:00	0	
21-Abr	8:00	0		1-Jul	6:00	0		27-Jul	10:00	1		10-Ago	7:00	0	
21-Abr	9:00	0		1-Jul	7:00	0		27-Jul	11:00	0		10-Ago	8:00	0	
21-Abr	10:00	0		1-Jul	8:00	0		27-Jul	12:00	0		10-Ago	9:00	0	
21-Abr	11:00	0		1-Jul	9:00	0		27-Jul	13:00	0		10-Ago	10:00	0	
21-Abr	12:00	0		1-Jul	10:00	0		27-Jul	14:00	0		10-Ago	11:00	0	